

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-365758

(43)Date of publication of application : 18.12.2002

(51)Int.Cl. G03C 1/498

(21)Application number : 2001-172317

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 07.06.2001

(72)Inventor : YOSHIOKA YASUHIRO

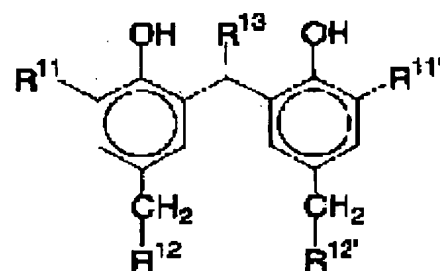
## (54) HEAT DEVELOPABLE PHOTSENSITIVE MATERIAL

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a heat developable photosensitive material capable of forming an image by short-time processing and having an excellent silver tone of an image and excellent aging stability of an image after processing.

**SOLUTION:** In the heat developable photosensitive material having at least one photosensitive silver halide, a reducer, etc., on one face of a substrate, the reducer is a compound of formula (R1) and at least one compound of the formula  $Q1-NHNHCONH-R1$  (A) is contained. In the formula (R1), R11 and R11' are each a 4-20C tertiary alkyl; R12 and R12' are each H, phenyl or the like; and R13 is H or a 1-20C alkyl. In the formula (A), Q1 is aryl or a heterocyclic group and R1 is alkyl or the like.

一般式 (R1)



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

10.01.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-365758

(P2002-365758A)

(43) 公開日 平成14年12月18日 (2002. 12. 18)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

G 0 3 C 1/498

識別記号

5 0 2

F I

G 0 3 C 1/498

テーマコード(参考)

5 0 2 2 H 1 2 3

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 49 頁)

(21) 出願番号 特願2001-172317(P2001-172317)

(22) 出願日 平成13年 6 月 7 日 (2001. 6. 7)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 吉岡 康弘

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外 3 名)

Fターム(参考) 2H123 AB00 AB01 AB03 AB23 AB25

BB00 BB02 BB24 BB39 BC00

BC12 BC14 CA22 CB00 CB03

(54) 【発明の名称】 熱現像感光材料

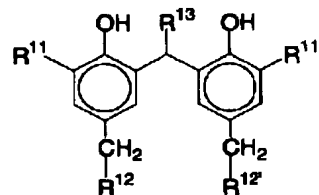
(57) 【要約】

【課題】 短時間の処理で画像を形成でき、かつ画像の銀色調及び処理後の画像の経時安定性に優れた熱現像感光材料を提供する。

【解決手段】 支持体上の一方面上に、少なくとも1種の、感光性ハロゲン化銀等を有する熱現像感光材料において、該還元剤が下記一般式 (R 1) で表される化合物であり、かつ下記一般式 (A) で表される化合物のうち少なくとも1種を含有することを特徴とする。式 (R 1) において、R<sup>11</sup> 及び R<sup>11'</sup> は各々独立に、炭素数4～20の3級アルキル基を表す。R<sup>12</sup> 及び R<sup>12'</sup> は各々独立に、水素原子、フェニル基等を表す。R<sup>13</sup> は水素原子又は炭素数1～20のアルキル基を表す。式 (A) において、Q<sup>1</sup> はアリール基又は複素環基を表す。R<sup>1</sup> は、アルキル基等を表す。

【化1】

一般式 (R 1)



一般式 (A)

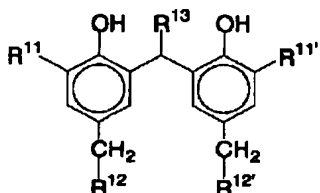


## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上の一方面上に、少なくとも1種の、感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、銀イオンのための還元剤及びバインダーを含有する熱現像感光材料において、該還元剤が下記一般式(R1)で表される化合物であり、かつ下記一般式(A)で表される硬調化作用のない化合物の少なくとも1種を含有することを特徴とする熱現像感光材料。

## 【化1】

## 一般式(R1)



前記一般式(R1)において、 $R^{11}$ 及び $R^{11'}$ は、各々独立に、炭素数4～20の3級アルキル基を表す。 $R^{12}$ 及び $R^{12'}$ は、各々独立に、水素原子、フェニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アルキルチオ基又はアリールチオ基を表す。 $R^{13}$ は、水素原子又は炭素数1～20のアルキル基を表す。

## 一般式(A)



前記一般式(A)において、 $Q^1$ は、アリール基又は複素環基を表す。 $R^1$ は、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基又は複素環基を表す。

【請求項2】 前記一般式(A)で表される硬調化作用のない化合物における $Q^1$ が、電子吸引性基で置換されたアリール基、又は置換もしくは無置換の複素環基である請求項1に記載の熱現像感光材料。

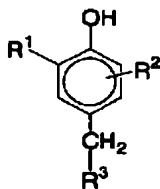
【請求項3】 前記置換もしくは無置換の複素環基が、単環もしくは縮合環の複素環基である請求項2に記載の熱現像感光材料。

【請求項4】 下記一般式(B)で表される化合物の少なくとも1種を含有する請求項1から3のいずれかに記載の熱現像感光材料。

## 一般式(B)

## 【化2】

## 一般式(B)

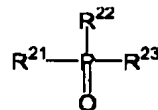


前記一般式(B)において、 $R^1$ は、3級アルキル基を表す。 $R^2$ は、アルキル基、アルコキシ基、又はハロゲン原子を表す。 $R^3$ は、水素原子、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、又はアミノ

基を表す。

【請求項5】 下記一般式(D)で表される化合物を含有する請求項1から4のいずれかに記載の熱現像感光材料。

## 【化3】



## 一般式(D)

10

前記一般式(D)において、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、及び $R^{23}$ は、各々独立に、置換又は無置換の、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、又は複素環基を表す。 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、及び $R^{23}$ が置換基を有する場合の置換基は、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基、アシル基、アシルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホンアミド基、アシルオキシ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、又はホスホリル基である。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は熱現像感光材料に関し、より詳細には、短時間の処理で画像を形成でき、かつ画像の銀色調及び処理後の画像の経時安定性に優れた熱現像感光材料に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、医療分野において環境保全、省スペースの観点から処理廃液の減量が強く望まれている。そこで、レーザー・イメージセッター又はレーザー・イメージャーにより効率的に露光させることができ、高解像度及び鮮鋭さを有する鮮明な黒色画像を形成することができる医療診断用及び写真技術用途の光感光性熱現像写真材料に関する技術が必要とされている。これら光感光性熱現像写真材料では、溶液系処理化学薬品の使用をなくし、より簡単に環境を損なわない熱現像処理システムを顧客に対して供給することができる。

【0003】 一般画像形成材料の分野でも同様の要求はあるが、医療用画像は微細な描写が要求されるため鮮鋭性、粒状性に優れる高画質が必要であるうえ、診断のし易さの観点から冷黒調の画像が好まれる特徴がある。現在、インクジェットプリンター、電子写真など顔料、染料を利用した各種ハードコピーシステムが一般画像形成システムとして流通しているが、医療用画像の出力システムとしては満足できるものがないという問題があった。

【0004】 一方、有機銀塩を利用した熱画像形成システムが、例えば、米国特許3152904号、同3457075号の各明細書及びB. シェリー(B. Shelly)

50

による「熱によって処理される銀システム (Thermally Processed Silver Systems)」(イメージング・プロセッシーズ・アンド・マテリアルズ (Imaging Processes and Materials) Neblette 第8版、スタージ (Sturge)、V. ウォールワース (Walworth)、A. シェップ (Shepp) 編集、第2頁、1996年)に記載されている。

【0005】熱現像感光材料は、一般に、触媒活性量の光触媒(例、ハロゲン化銀)、還元剤、還元可能な銀塩(例、非感光性有機銀塩)、必要により銀の色調を制御する色調剤を、バインダーのマトリックス中に分散した感光性層を有している。熱現像感光材料は、画像露光後、高温(例えば80℃以上)に加熱し、ハロゲン化銀あるいは還元可能な銀塩(酸化剤として機能する)と還元剤との間の酸化還元反応により、黒色の銀画像を形成する。酸化還元反応は、露光で発生したハロゲン化銀の潜像の触媒作用により促進される。そのため、黒色の銀画像は、露光領域に形成される。米国特許2910377号明細書、特公昭43-4924号公報をはじめとする多くの文献に開示されている。熱現像感光材料による医療用画像形成システムとしては、富士メディカルドライイメージャーFM-DPLが発売された。

【0006】上記熱現像感光材料は、環境面での利点、取り扱いの簡便さ、省スペースなどの点で優れており、市場においては好評を持って受け入れられているが、同時に更なる改良が望まれている。特に、処理時間の短縮、未使用感材の保存性、処理後の画像の安定性に関する点で、よりいっそうの改良が望まれている。その中でも特に、銀色調が従来のウェット処理系に近い自然な色調であること、その色調が経時で変化しないことが強く望まれていた。即ち、熱現像感光材料は画像形成に必要な要素が処理後に感光材料中にそのまま残されると言う点で、画像保存性、特に、経時での色調変化に対して従来のウェット処理系の感光材料に比して劣るという問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、短時間の処理で画像を形成でき、かつ画像の銀色調及び処理後の画像の経時安定性に優れた熱現像感光材料を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。

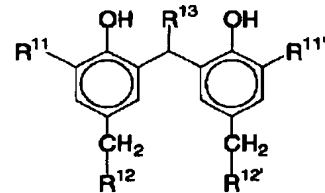
<1> 支持体上の一方面上に、少なくとも1種の、感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、銀イオンのための還元剤及びバインダーを含有する熱現像感光材料において、該還元剤が下記一般式(R1)で表される化合物であり、かつ下記一般式(A)で表される硬調化作用の

ない化合物の少なくとも1種を含有することを特徴とする熱現像感光材料である。

【0009】

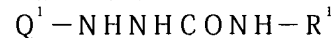
【化4】

一般式(R1)



【0010】前記一般式(R1)において、R<sup>11</sup>及びR<sup>11'</sup>は、各々独立に、炭素数4~20の3級アルキル基を表す。R<sup>12</sup>及びR<sup>12'</sup>は、各々独立に、水素原子、フェニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アルキルチオ基又はアリールチオ基を表す。R<sup>13</sup>は、水素原子又は炭素数1~20のアルキル基を表す。

一般式(A)



前記一般式(A)において、Q<sup>1</sup>は、アリール基又は複素環基を表す。R<sup>1</sup>は、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基又は複素環基を表す。

【0011】<2> 前記一般式(A)で表される硬調化作用のない化合物におけるQ<sup>1</sup>が、電子吸引性基で置換されたアリール基、又は置換もしくは無置換の複素環基である前記<1>に記載の熱現像感光材料である。

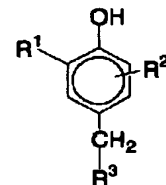
【0012】<3> 前記置換もしくは無置換の複素環基が、単環もしくは縮合環の複素環基である前記<2>に記載の熱現像感光材料である。

【0013】<4> 下記一般式(B)で表される化合物のうち少なくとも1種を含有する前記<1>から<3>のいずれかに記載の熱現像感光材料である。

【0014】

【化5】

一般式(B)

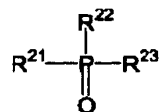


【0015】前記一般式(B)において、R<sup>1</sup>は、3級アルキル基を表す。R<sup>2</sup>は、アルキル基、アルコキシ基、又はハロゲン原子を表す。R<sup>3</sup>は、水素原子、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、又はアミノ基を表す。

【0016】<5> 下記一般式(D)で表される化合物を含有する前記<1>から<4>のいずれかに記載の熱現像感光材料である。

【0017】

【化6】



一般式(D)

【0018】前記一般式(D)において、 $\text{R}^{21}$ 、 $\text{R}^{22}$ 、及び $\text{R}^{23}$ は、各々独立に、置換又は無置換の、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、又は複素環基を表す。 $\text{R}^{21}$ 、 $\text{R}^{22}$ 、及び $\text{R}^{23}$ が置換基を有する場合の置換基は、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基、アシル基、アシルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホンアミド基、アシルオキシ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、又はホスホリル基である。

【0019】

【発明の実施の形態】以下に本発明の熱現像感光材料について詳細に説明する。

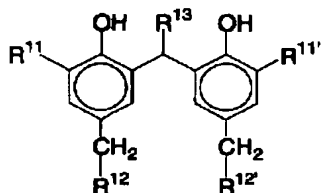
(本発明の熱現像感光材料に含有される化合物の説明)  
本発明の熱現像感光材料に含有される化合物について詳細に説明する。

【0020】＜一般式(R1)で表される還元剤＞本発明の熱現像感光材料は、下記一般式(R1)で表される還元剤を含有する。

【0021】

【化7】

一般式(R1)



【0022】前記一般式(R1)において、 $\text{R}^{11}$ 及び $\text{R}^{11'}$ は、各々独立に、炭素数4～20の3級アルキル基を表す。 $\text{R}^{12}$ 及び $\text{R}^{12'}$ は、各々独立に、水素原子、フェニル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アルキルチオ基、又はアリールチオ基を表す。 $\text{R}^{13}$ は、水素原子又は炭素数1～20のアルキル基を表す。

【0023】前記一般式(R1)について詳細に説明する。前記 $\text{R}^{11}$ 及び $\text{R}^{11'}$ としては、炭素数4～12の3級アルキル基が好ましい。具体的には、tert-ブチル基、tert-アミル基、1,1-ジメチルプロピル基、1,1-ジメチルブチル基、1,1-ジメチルヘキシル基、1,1,3,3-テトラメチルブチル基、1,1-ジメチルデシル基、1-メチルシクロヘキシル基、tert-オクチル基、1-メチルシクロプロピル基等が好ましく、tert-ブチル基、tert-アミル基、tert-オクチル基、1-メチルシクロヘキシル基がより好ましく、tert-ブチル基が最も好ましい。

【0024】前記 $\text{R}^{12}$ 及び $\text{R}^{12'}$ がフェニル基、アリールオキシ基、アリールチオ基である場合、これらの基は置換基を有していてもよい。該置換基としては、ベンゼン環に置換可能な基なら何でもよいが、アルキル基、アリール基、複素環基、ハロゲン原子、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルホニル基、スルホンアミド基、スルホニルオキシ基、スルファモイル基、スルホキシド基、ウレイド基、又はウレタン基等が挙げられる。前記 $\text{R}^{12}$ 及び $\text{R}^{12'}$ がアルコキシ基、アルキルチオ基である場合には、これらの基はさらに置換基を有していてもよく、該置換基の例としては、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、スルホニル基、カルボニル基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、スルホンアミド基、アシルアミノ基等が挙げられる。前記 $\text{R}^{12}$ 及び $\text{R}^{12'}$ としては、水素原子、メトキシ基、又はベンジルオキシ基がより好ましい。

【0025】前記 $\text{R}^{13}$ としては、水素原子、又は炭素数1～15のアルキル基が好ましく、炭素数1～8のアルキル基がより好ましい。該アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、2,4,4-トリメチルペンチル基が好ましい。前記 $\text{R}^{13}$ として特に好ましいのは、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、又はイソプロピル基である。

【0026】以下に、本発明の一般式(R1)で表される還元剤の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

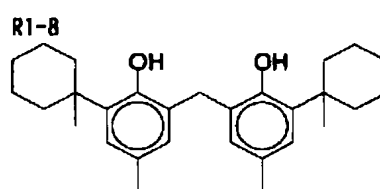
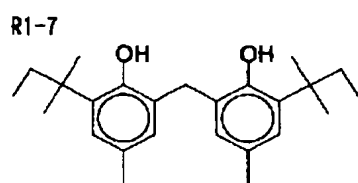
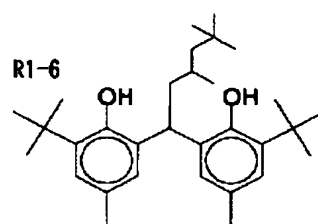
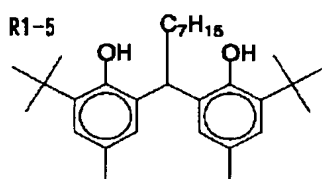
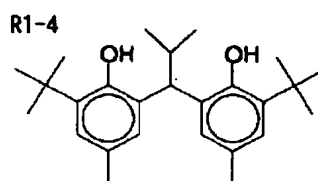
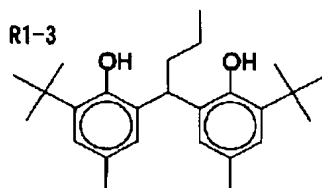
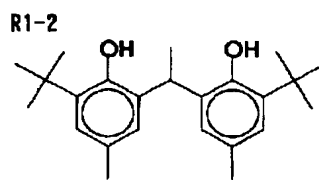
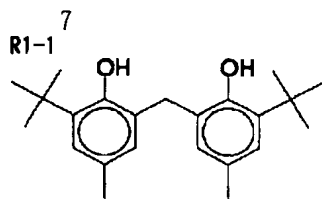
【0027】

【化8】

(5)

特開 2002-365758

8



【0028】

【化9】

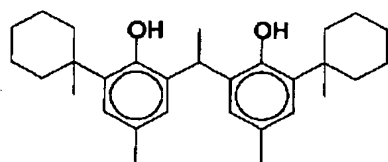
(6)

特開2002-365758

10

R1-9

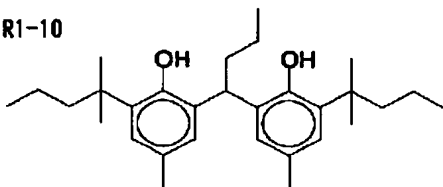
9



【0029】

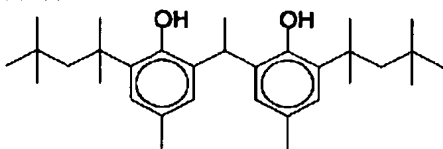
【化10】

R1-10



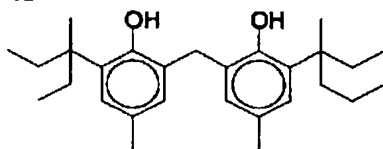
10

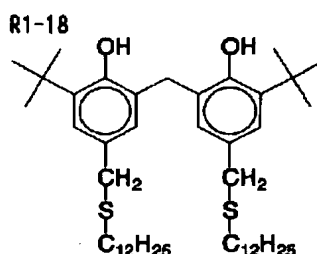
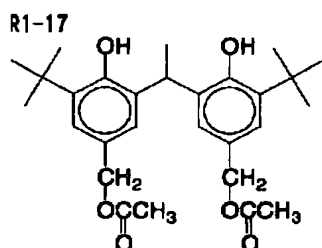
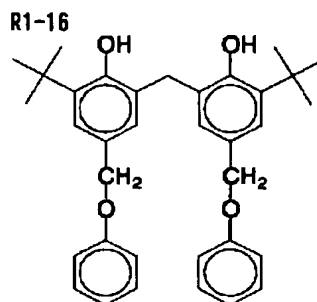
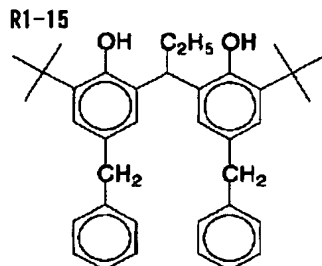
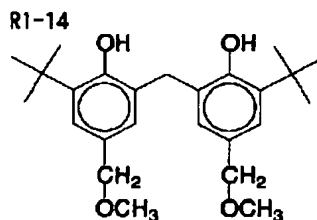
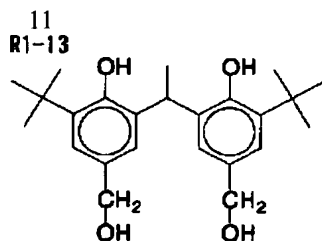
R1-11



20

R1-12





【0030】前記一般式(R1)で表される還元剤の添加量は、0.01~5.0 g/m<sup>2</sup>であることが好ましく、0.1~3.0 g/m<sup>2</sup>であることがより好ましい。画像形成層を有する面の銀1モルに対しては、5~50モル%含まれることが好ましく、10~40モル%で含まれることがより好ましい。また、前記一般式(R1)で表される還元剤は、画像形成層に含有させることが好ましい。

【0031】前記一般式(R1)で表される還元剤は、溶液形態、乳化分散形態、固体微粒子分散物形態など、いかなる方法で塗布液に含有せしめ、感光材料に含有させてもよい。よく知られている乳化分散法としては、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製する方法が挙げられる。また、固体微粒子分散法としては、還元剤の粉末を水等の適当な溶媒中にボールミル、コロイドミル、振動ボールミル、サンドミル、ジェットミル、ローラーミルあるいは超音波によって分散し、固体分散物を作製する方法が挙げられる。尚、その際に保護コロイド(例えば、ポリビニルアルコール)、界面活性剤(例えばトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム(3つのイソプロピル基の置換位置が異なるものの混合

物)などのアニオン性界面活性剤)を用いてもよい。水分散物には防腐剤(例えばベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩)を含有させることができる。前記一般式(R1)で表される還元剤は固体分散法で使用する方が好ましい。

【0032】一般式(A)で表される化合物硬調化作用のない化合物>本発明の熱現像感光材料は、下記一般式(A)で表される硬調化作用のない化合物を含有する。

一般式(A)



前記一般式(A)において、Q<sup>1</sup>は、アリール基又は複素環基を表す。R<sup>1</sup>は、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基又は複素環基を表す。

【0033】前記Q<sup>1</sup>としては、炭素数6~40のアリール基、又は炭素数2~40の複素環基であることが好ましい。前記Q<sup>1</sup>で表されるアリール基としては、フェニル基、ナフチル基などが好ましく、これらの基は置換基を有していてもよい。該置換基としては、はベンゼン環に置換可能な基ならばいずれでもよく、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、ウレタ



ン基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、スルホキシド基、シアノ基、ニトロ基、スルホ基、又はカルボキシ基等が挙げられる。前記 $Q^1$ がアリール基の場合、該アリール基は電子吸引性基で置換されていることが好ましく、該置換基の少なくとも一つがハロゲン原子、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、スルホキシド基、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基等のフルオロアルキル基、ペンタフルオロフェニル基等のフルオロアリール基もしくはこれらと同等以上の電子吸引性の基であることが好ましい。その中でも、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、シアノ基、トリフルオロメチル基等の強い電子吸引性基が好ましく、アルコキシカルボニル基、スルホニル基、シアノ基、トリフルオロメチル基が特に好ましい。前記 $Q^1$ がアリール基である場合の該アリール基の置換基数は、0～5の範囲であるが、少なくとも一つが上記の強い電子吸引性基であることが好ましく、さらに上記の電子吸引性基のいずれかで置換されていることがより好ましい。

【0034】前記 $Q^1$ が複素環基である場合の好ましい例としては、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、1, 2, 4-トリアジン環、1, 3, 5-トリアジン環、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、1, 2, 3-トリアゾール環、1, 2, 4-トリアゾール環、テトラゾール環、1, 3, 4-チアジアゾール環、1, 2, 4-チアジアゾール環、1, 2, 5-チアジアゾール環、1, 3, 4-オキサジアゾール環、1, 2, 4-オキサジアゾール環、1, 2, 5-オキサジアゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、イソチアゾール環、イソオキサゾール環、又はチオフェン環などが挙げられ、これらの環が互いに縮合した縮合環も好ましい。また、前記複素環は置換基を有していてもよく、2個以上の置換基を有する場合には、それらの置換基は同一であっても異なっていてもよい。該置換基の例としては、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、カルボンアミド基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、カルバモイル基、スルファモイル基、シアノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、及びアシル基が挙げられる。これらの置換基が置換可能な基である場合、さらに置換基を有してもよい。該置換基の例としては、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、カルボンアミド基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、シ

アノ基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、及びアシルオキシ基が挙げられる。

【0035】前記 $R^1$ で表される基としては、炭素数1～40のアルキル基、炭素数2～40のアルケニル基、アルキニル基、炭素数3～40のシクロアルキル基、炭素数6～40のアリール基、又は炭素数2～40の複素環基が好ましい。これらの基はさらに置換基を有していてもよい。

【0036】前記 $R^1$ が炭素数1～40のアルキル基である場合、炭素数4～30の1級アルキル基、炭素数3～30の2級アルキル基、又は炭素数4～30の3級アルキル基が好ましく、炭素数6～18の1級アルキル基、炭素数3～18の2級アルキル基、又は炭素数4～18の3級アルキル基がより好ましい。その中でも、2級又は3級のアルキル基が好ましく、3級アルキル基がより好ましい。前記アルキル基の具体例としては、メチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-ドデシル基、*n*-ヘキサデシル基、ネオペンチル基、2-エチルヘキシル基、2-オクチルオクチル基、イソプロピル基、1-ヘキシルヘキシル基、*t*-ブチル基、1, 1, 3, 3-テトラメチルオクチル基、1, 1-ジメチルヘキシル基、1, 1-ジメチルデシル基、ベンジル基、フェネチル基、フェノキシエチル基、2, 4-ジ-*t*-アミルフェノキシプロピル基等が挙げられる。

【0037】前記 $R^1$ がアルケニル基である場合、炭素数が2～20のアルケニル基が好ましく、例えば、ビニル基、アリル基、オレイル基等が挙げられる。

【0038】前記 $R^1$ がシクロアルキル基である場合、炭素数3～20のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、1-エチルシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、2, 2, 2-ビスシクロオクチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。

【0039】前記 $R^1$ がアリール基である場合、フェニル基、ナフチル基等が好ましく、これらの基は置換基を有していてもよい。該置換基はベンゼン環に置換可能な基ならばいずれでもよく、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、複素環基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、ウレタン基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、スルホキシド基、シアノ基、ニトロ基、スルホ基、カルボキシ基等が挙げられる。

【0040】前記 $R^1$ で表される複素環基としては、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、1, 2, 4-トリアジン環、1, 3, 5-トリアジン

環、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、1, 2, 3-トリアゾール環、1, 2, 4-トリアゾール環、テトラゾール環、1, 3, 4-チアジアゾール環、1, 2, 4-チアジアゾール環、1, 2, 5-チアジアゾール環、1, 3, 4-オキサジアゾール環、1, 2, 4-オキサジアゾール環、1, 2, 5-オキサジアゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、イソチアゾール環、イソオキサゾール環、チオフェン環などが好適に挙げられる。これらの環は、単環であっても互いに縮合した縮合環であってもよい。前記複素環基は置換基を有していてもよく、2個以上の置換基を有する場合には、それらの置換基は同一であっても異なっているもよい。該置換基の例としては、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、カルボンアミド基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、カルバモイル基、スルファモイル基、シアノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、及びアシル基等が挙げられる。該置換基が置換可能な基である場合、さらに置換基を有してもよく、好ましい置換基の例としては、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、カルボンアミド基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、及びアシルオキシ基が挙げられる。

【0041】前記一般式(A)で表される化合物の中でも、前記Q<sup>1</sup>が5又は6員の不飽和環であるものが好ましく、ベンゼン環、ピリジン環、1, 2, 3-トリアゾール環、1, 2, 4-トリアゾール環、テトラゾール環、1, 3, 4-チアジアゾール環、1, 2, 4-チアジアゾール環、1, 3, 4-オキサジアゾール環、1, 2, 4-オキサジアゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、イソチアゾール環、イソオキサゾール環、又はこれらの環がベンゼン環もしくは不飽和複素環と縮合した環であるものがより好ましく、キナゾリン環が特に好ましい。

【0042】また、前記Q<sup>1</sup>は電子吸引的な置換基を少なくとも一つ有していることが好ましく、好ましい置換基としては、フルオロアルキル基(例えば、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、1, 1-ジフルオロエチル基、ジフルオロメチル基、フルオロメチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ペンタフルオロフェニル基)、シアノ基、ハロゲン原子(フルオロ、クロロ、ブロモ、ヨード)、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基を挙げることができ、特に好ましい置換基

としてはトリフルオロメチル基を挙げることができる。

【0043】以下に、前記一般式(A)で表される化合物の具体例を示すが、本発明に用いられる化合物はこれらの具体例によって限定されるものではない。

【0044】

【化11】

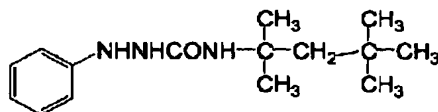
A-1



A-2



A-3



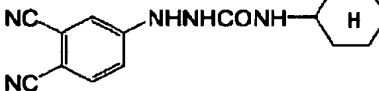
A-4



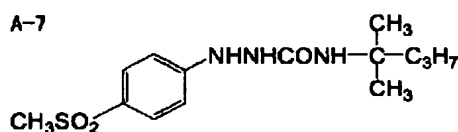
A-5



A-6



A-7

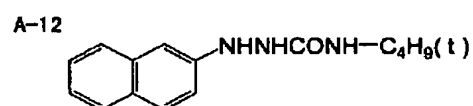
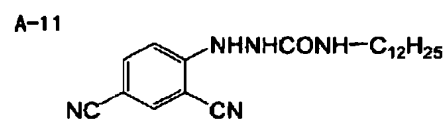
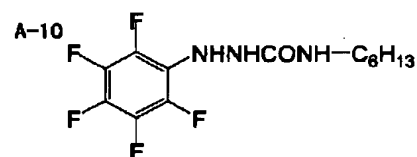
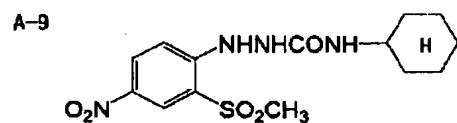
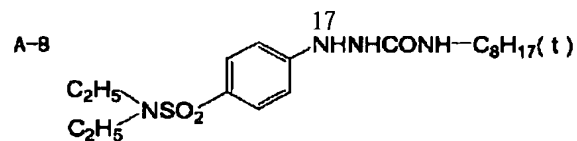


【0045】

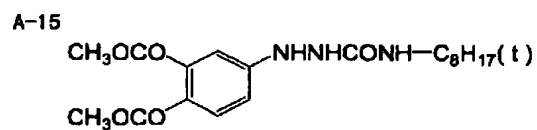
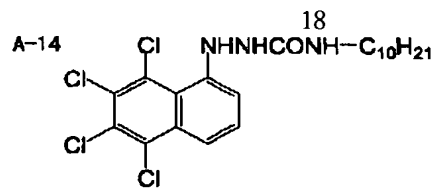
【化12】

(10)

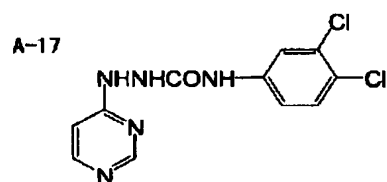
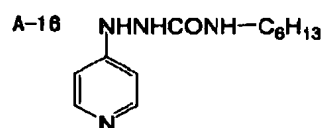
特開 2002-365758



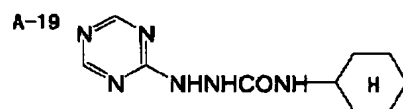
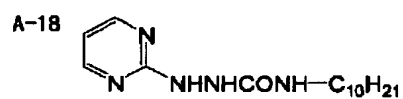
【0046】  
【化13】



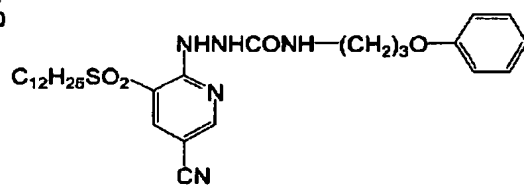
10



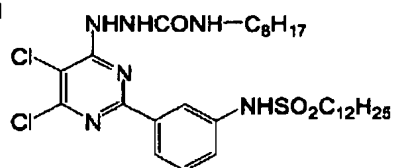
20



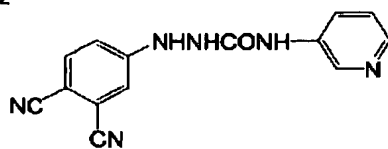
30 【0047】  
【化14】

19  
A-20

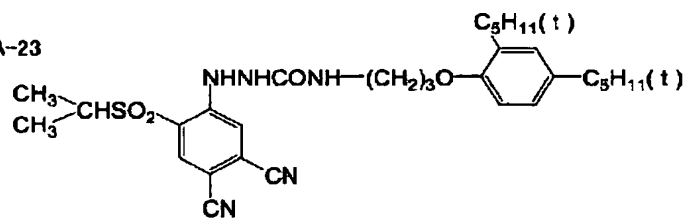
A-21



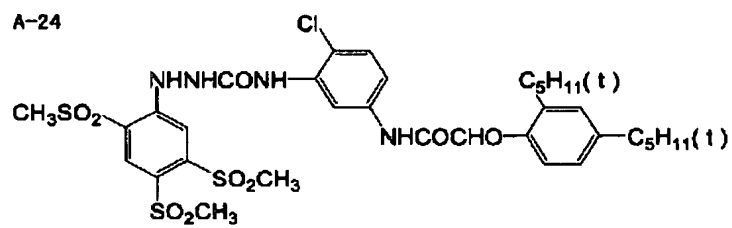
A-22



A-23

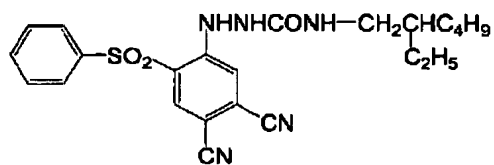


A-24

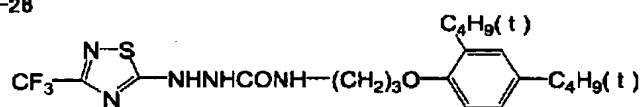


【0048】

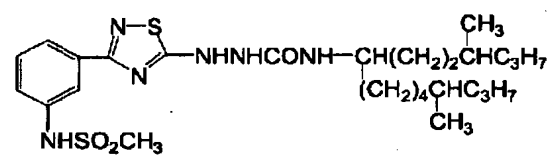
【化15】

21  
A-25

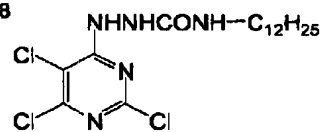
A-26



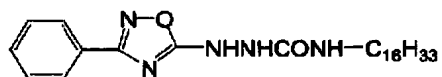
A-27



A-28

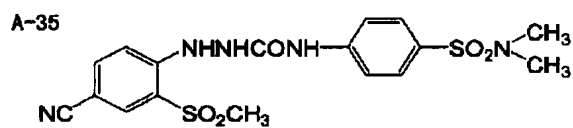
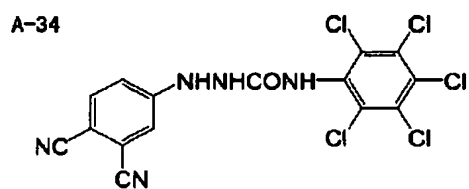
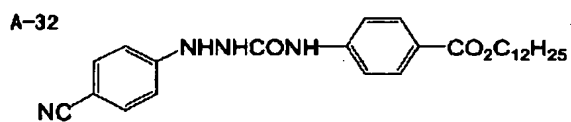
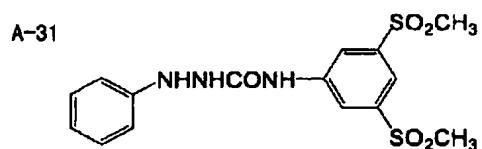
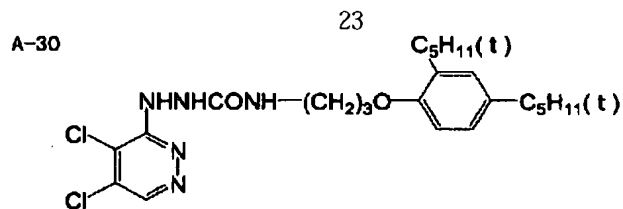


A-29

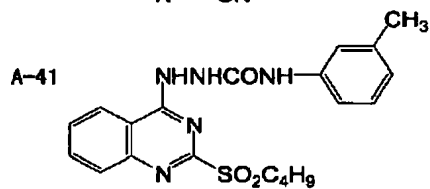
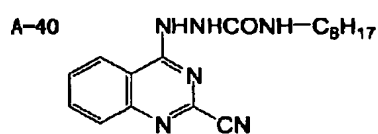
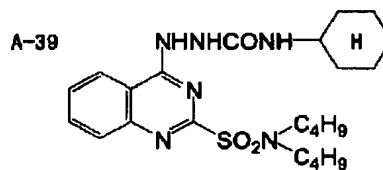
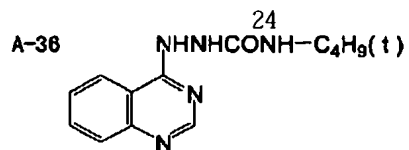


【0049】

【化16】



【0050】  
【化17】



10

20

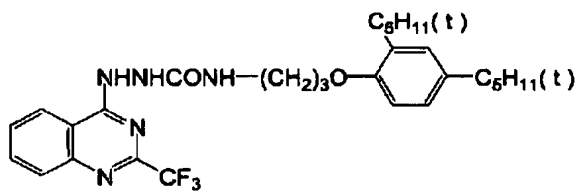
30 【0051】  
【化18】

25

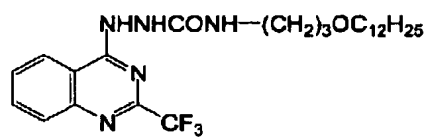
A-42



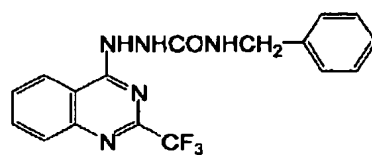
A-43



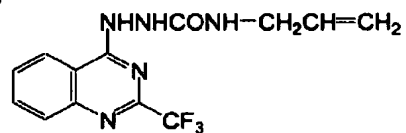
A-44



A-45



A-46

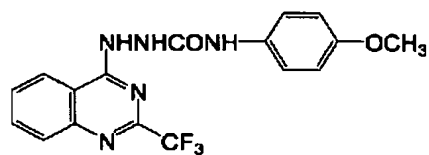


【0052】

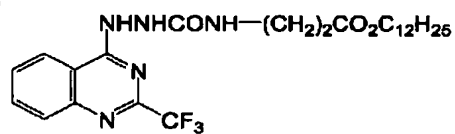
【化19】

30

A-47



A-48

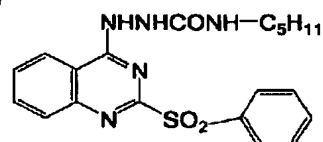


40

A-49



A-50



50

【0053】前記一般式(A)で表される化合物の添加量は還元剤に対して0.1~100モル%であることが好ましく、0.5~10モル%であることがより好ましく、1~5モル%がさらに好ましい。また、前記一般式(A)で表される化合物は画像形成層に含有させることが好ましい。

【0054】前記一般式(A)で表される化合物は溶液形態、乳化分散形態、固体微粒子分散物形態など、いかなる方法で塗布液に含有せしめ、感光材料に含有させてもよい。よく知られている乳化分散法としては、ジブチル

【0055】また、固体微粒子分散法としては、一般式(A)で表される化合物の粉末を水等の適当な溶媒中にボールミル、コロイドミル、振動ボールミル、サンドミル、ジェットミル、ローラーミルあるいは超音波によつて分散し、固体分散物を作製する方法が挙げられる。

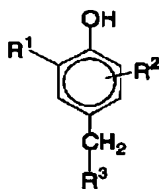
尚、その際に保護コロイド(例えば、ポリビニルアルコール)、界面活性剤(例えばトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム(3つのイソプロピル基の置換位置が異なるものの混合物)などのアニオン性界面活性剤)を用いてもよい。水分散物には防腐剤(例えばベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩)を含有させることができる。前記一般式(A)で表される化合物は固体分散法で使用する事が感材の保存性、塗布の安定性の点で望ましい。

【0056】<一般式(B)で表される化合物>本発明の熱現像感光材料は、下記一般式(B)で表される化合物の少なくとも1種を含有する。

【0057】

【化20】

一般式(B)



【0058】前記一般式(B)において、R¹は、3級

アルキル基を表す。R²は、アルキル基、アルコキシ基、又はハロゲン原子を表す。R³は、水素原子、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、又はアミノ基を表す。前記R¹としては、炭素数4~20の3級のアルキル基が好ましく、炭素数4~12の3級アルキル基がより好ましい。具体的には、tert-ブチル基、1,1-ジメチルプロピル基、1,1-ジメチルブチル基、1,1-ジメチルヘキシル基、1,1,3,3-テトラメチルブチル基、1,1-ジメチルデシル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-メチルシクロプロピル基等が好ましく、tert-ブチル基、tert-アミル基、tert-オクチル基、1-メチルシクロヘキシル基がより好ましく、tert-ブチル基が最も好ましい。

【0059】前記R²としては、炭素数1~20のアルキル基が好ましく、炭素数3~12の2級又は3級のアルキル基が好ましく、炭素数4~8の3級アルキル基がさらに好ましい。具体的には、tert-ブチル基、tert-アミル基、tert-オクチル基、1-メチルシクロヘキシル基が好ましく、tert-ブチル基が特に好ましい。前記R²の好ましい置換位置は、フェノール性水酸基のオルト位である。

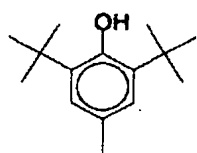
【0060】前記R³としては、水素原子、炭素数6~30のアリール基、ヒドロキシ基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~30のアリールオキシ基、又は炭素数2~30のアミノ基が好ましい。その中でも、水素原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、又はアリール基がより好ましく、水素原子又はアリール基がさらに好ましい。前記R²のアリール基の場合、該アリール基は置換基を有していてもよい。該置換基の例としてはハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アシル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホン基、スルファモイル基、カルバモイル基、ウレイド基等が挙げられ、好ましい置換基はアルキル基及びヒドロキシ基である。R³として特に好ましいのは、4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェニル基である。

【0061】以下に、前記一般式(B)で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

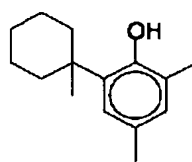
【0062】

【化21】

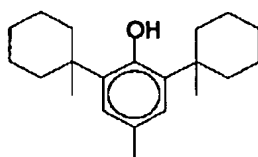


29  
B-1

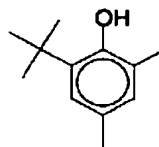
B-2



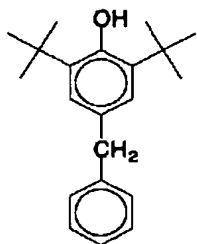
B-3



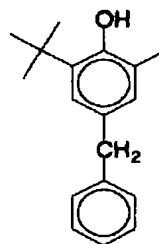
B-4



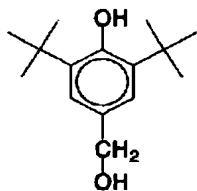
B-5



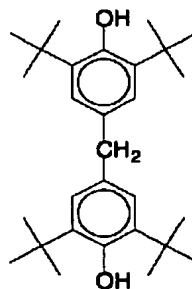
B-6

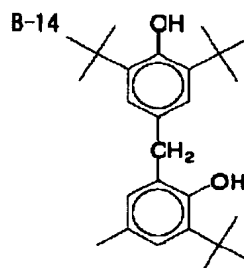
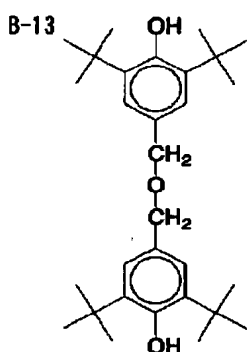
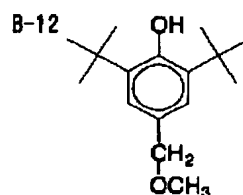
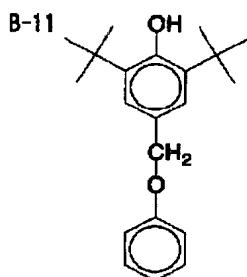
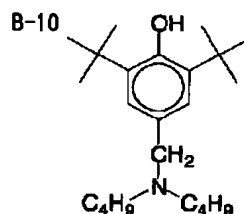
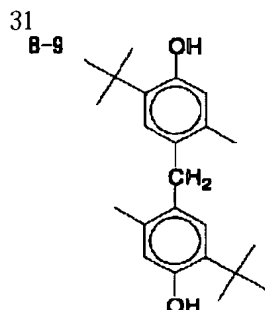


B-7



B-8





【0064】前記一般式(B)で表される化合物の添加量は、還元剤に対して0.1~100モル%であることが好ましく、0.5~10モル%であることがより好ましく、1~5モル%がさらに好ましい。また、前記一般式(B)で表される化合物は画像形成層に含有させることが好ましい。

【0065】前記一般式(B)で表される化合物は、溶液形態、乳化分散形態、固体微粒子分散物形態など、いかなる方法で塗布液に含有せしめ、感光材料に含有させてもよい。よく知られている乳化分散法としては、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製する方法が挙げられる。

【0066】また、固体微粒子分散法としては、一般式(B)で表される化合物の粉末を水等の適当な溶媒中にボールミル、コロイドミル、振動ボールミル、サンドミル、ジェットミル、ローラーミルあるいは超音波によって分散し、固体分散物を作製する方法が挙げられる。

尚、その際に保護コロイド(例えば、ポリビニルアルコール)、界面活性剤(例えばトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム(3つのイソプロピル基の置換位置が異なるものの混合物)などのアニオン性界面活性剤)を用いてもよい。水分散物には防腐剤(例えばベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩)を含有させることができる。一般式(B)で表される化合物は固体分散法で使用することが感材の保存性、塗布の安定性の点で望ましい。

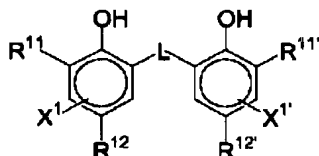
40 【0067】<本発明の還元剤と併用できる還元剤>本発明の熱現像感光材料には、前記一般式(R1)で表される還元剤の他に非感光性有機銀塩のための還元剤を併用することができる。非感光性有機銀塩のための還元剤は、銀イオンを金属銀に還元する任意の物質(好ましくは有機物質)であってよい。このような還元剤は、特開平11-65021号の段落番号0043~0045や、欧州特許公開第0803764A1号の第7ページ第34行~第18ページ第12行に記載されている。

50 【0068】本発明における還元剤と併用できる還元剤としては、ヒンダードフェノール類還元剤、ビスフェノ

ール還元剤が好ましく、下記一般式 (R 2) で表される化合物がより好ましい。

【0069】

【化23】



一般式 (R 2)

【0070】前記一般式 (R 2) において、R<sup>11</sup> 及び R<sup>11'</sup> は、各々独立に、炭素数 1～20 のアルキル基を表す。R<sup>12</sup> 及び R<sup>12'</sup> は、各々独立に、水素原子又はベンゼン環に置換可能な置換基を表す。L は -S- 基又は -CHR<sup>13</sup>- 基を表す。R<sup>13</sup> は水素原子又は炭素数 1～20 のアルキル基を表す。X<sup>1</sup> 及び X<sup>1'</sup> は、各々独立に水素原子又はベンゼン環に置換可能な基を表す。ただし、R<sup>11</sup> 及び R<sup>11'</sup> が 3 級アルキル基を表し、R<sup>12</sup> 及び R<sup>12'</sup> が各々独立に、メチル基、ベンジル基、アルコキシメチル基、アリールオキシメチル基、アシルオキシメチル基、アルキルチオメチル基、又はアリールチオメチル基を表し、R<sup>13</sup> が水素原子又は炭素数 1～20 のアルキル基を表す場合を除く。

【0071】以下に、前記一般式 (R 2) について詳細に説明する。前記 R<sup>11</sup> 及び R<sup>11'</sup> は、各々独立に、置換又は無置換の炭素数 1～20 のアルキル基を表す。該アルキル基の置換基は特に限定されることはないが、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ホスホリル基、アシル基、カルバモイル基、エステル基、ハロゲン原子等が好ましい。

【0072】前記 R<sup>12</sup> 及び R<sup>12'</sup> は、各々独立に、水素原子又はベンゼン環に置換可能な置換基を表す。前記 X<sup>1</sup> 及び X<sup>1'</sup> は、各々独立に、水素原子又はベンゼン環に置換可能な基を表す。該ベンゼン環に置換可能な基としては、アルキル基、アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルアミノ基が好ましい。

【0073】前記 L は、-S- 基又は -CHR<sup>13</sup>- 基を表す。前記 R<sup>13</sup> は、水素原子又は炭素数 1～20 のアルキル基を表す。該アルキル基は置換基を有していてもよい。前記 R<sup>13</sup> が無置換のアルキル基を表す場合の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ウンデシル基、イソプロピル基、1-エチルペンチル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基などが挙げられる。該アルキル基の置換基の例としては、R<sup>11</sup> の置換基と同様で、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル

基、ホスホリル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基などが好ましい。

【0074】前記 R<sup>11</sup> 及び R<sup>11'</sup> としては、炭素数 3～15 の 2 級又は 3 級のアルキル基好ましい。具体的には、イソプロピル基、イソブチル基、t-ブチル基、t-アミル基、t-オクチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-メチルシクロプロピル基などがあげられる。R<sup>11</sup> 及び R<sup>11'</sup> としてより好ましくは炭素数 4～12 の 3 級アルキル基で、その中でも t-ブチル基、t-アミル基、1-メチルシクロヘキシル基が更に好ましく、t-ブチル基が最も好ましい。

【0075】前記 R<sup>12</sup> 及び R<sup>12'</sup> としては、炭素数 1～20 のアルキル基が好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、t-ブチル基、t-アミル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、メトキシメチル基、メトキシエチル基等が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、t-ブチル基がより好ましい。前記 X<sup>1</sup> 及び X<sup>1'</sup> は、好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基で、より好ましくは水素原子である。

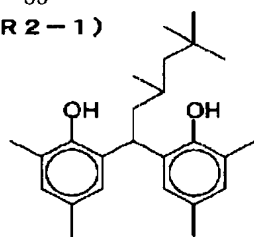
【0076】前記 L は、好ましくは -CHR<sup>13</sup>- 基である。前記 R<sup>13</sup> としては、水素原子又は炭素数 1～15 のアルキル基が好ましく、該アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基が好ましい。R<sup>13</sup> として特に好ましいのは、水素原子、メチル基、プロピル基又はイソプロピル基である。

【0077】前記 R<sup>11</sup> 及び R<sup>11'</sup> が 3 級アルキル基である場合、R<sup>12</sup> 及び R<sup>12'</sup> は、炭素数 2～5 のアルキル基が好ましく、エチル基、プロピル基がより好ましく、エチル基が最も好ましい。前記 R<sup>13</sup> が炭素数 1～8 の 1 級又は 2 級のアルキル基である場合、R<sup>12</sup> 及び R<sup>12'</sup> はメチル基が好ましい。前記 R<sup>13</sup> の炭素数 1～8 の 1 級又は 2 級のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基が更に好ましい。前記 R<sup>11</sup> 及び R<sup>11'</sup>、R<sup>12</sup> 及び R<sup>12'</sup> がいずれもメチル基である場合には、R<sup>13</sup> は 2 級のアルキル基であることが好ましい。この場合 R<sup>13</sup> の 2 級アルキル基としては、イソプロピル基、イソブチル基、1-エチルペンチル基が好ましく、イソプロピル基がより好ましい。

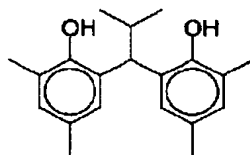
【0078】以下に、前記一般式 (R 2) で表される化合物をはじめとする本発明の還元剤と併用できる還元剤の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0079】

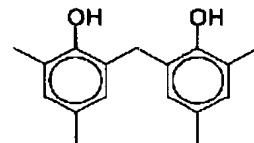
【化24】

35  
(R2-1)

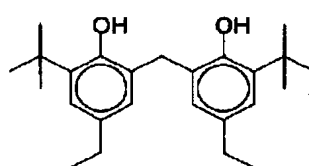
(R2-2)



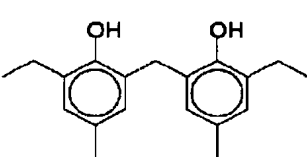
(R2-3)



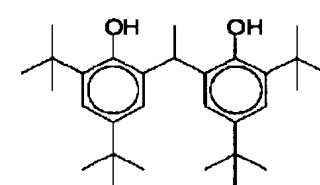
(R2-4)



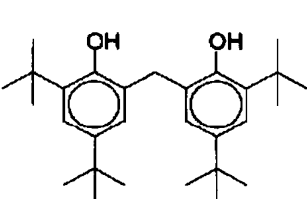
(R2-5)



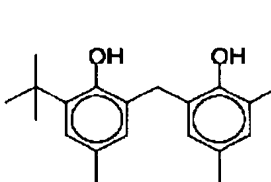
(R2-6)



(R2-7)



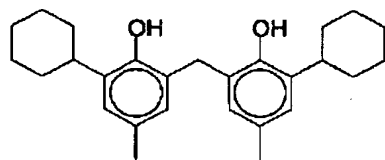
(R2-8)



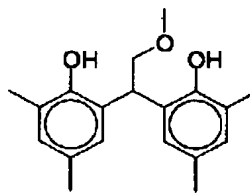
【0080】

【化25】

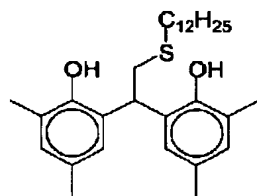
<sup>37</sup>  
(R2-9)



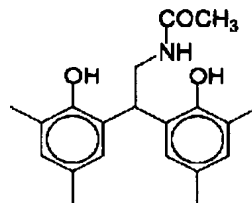
(R2-10)



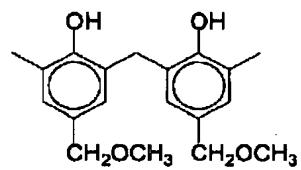
(R2-11)



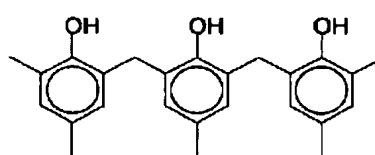
(R2-12)



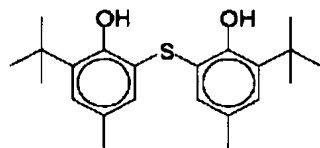
(R2-13)



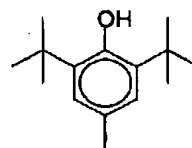
(R2-14)



(R2-15)

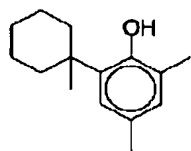


(R2-16)

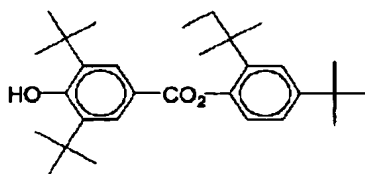


【0081】

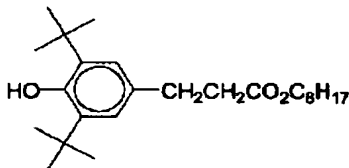
【化26】

39  
(R2-17)

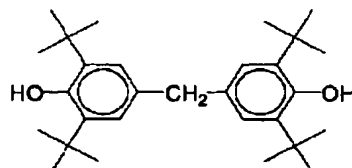
(R2-18)



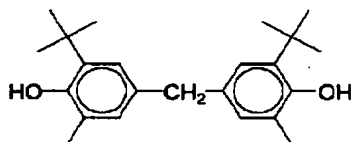
(R2-19)



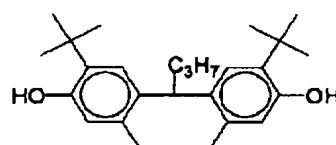
(R2-20)



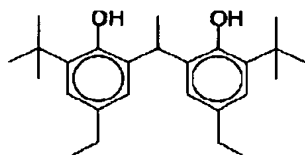
(R2-21)



(R2-22)



(R2-23)



【0082】本発明の前記一般式(R2)で表される還元剤の添加量は0.01~5.0g/m<sup>2</sup>であることが好ましく、0.1~3.0g/m<sup>2</sup>であることがより好ましい。画像形成層を有する面の銀1モルに対しては5~50モル%含まれることが好ましく、10~40モル%で含まれることがさらに好ましい。還元剤は画像形成層に含有させることが好ましい。

【0083】還元剤は溶液形態、乳化分散形態、固体微粒子分散物形態など、いかなる方法で塗布液に含有せしめ、感光材料に含有させてもよい。よく知られている乳化分散法としては、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製する方法が挙げられる。

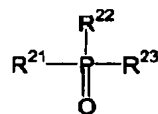
【0084】また、固体微粒子分散法としては、還元剤の粉末を水等の適当な溶媒中にボールミル、コロイドミル、振動ボールミル、サンドミル、ジェットミル、ローラーミルあるいは超音波によって分散し、固体分散物を作製する方法が挙げられる。尚、その際に保護コロイド(例えば、ポリビニルアルコール)、界面活性剤(例えばトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム

(3つのイソプロピル基の置換位置が異なるものの混合物)などのアニオン性界面活性剤)を用いてもよい。水分散物には防腐剤(例えばベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩)を含有させることができる。

【0085】<水素結合性化合物の説明>本発明における還元剤が芳香族性の水酸基(-OH)を有する場合、特に前述のビスフェノール類の場合には、これらの基と水素結合を形成することが可能な基を有する非還元性の化合物を併用することが好ましい。該水酸基又はアミノ基と水素結合を形成する基としては、ホスホリル基、スルホキシド基、スルホニル基、カルボニル基、アミド基、エステル基、ウレタン基、ウレイド基、3級アミノ基、含窒素芳香族基などが挙げられる。その中でも好ましいのはホスホリル基、スルホキシド基、アミド基(但し、>N-H基を持たず、>N-Ra(RaはH以外の置換基)のようにブロックされている。)、ウレタン基(但し、>N-H基を持たず、>N-Ra(RaはH以外の置換基)のようにブロックされている。)、ウレイド基(但し、>N-H基を持たず、>N-Ra(RaはH以外の置換基)のようにブロックされている。)を有する化合物である。本発明で、特に好ましい水素結合性の化合物は下記一般式(D)で表される化合物である。

【0086】

【化27】



一般式(D)

【0087】前記一般式(D)において、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、及び $R^{23}$ は、各々独立にアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、又は複素環基を表し、これらの基は無置換であっても置換基を有していてもよい。

【0088】 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、及び $R^{23}$ が置換基を有する場合の置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基、アシル基、アシルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホンアミド基、アシルオキシ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、ホスホリル基等が挙げられる。該置換基としては、アルキル基又はアリール基が好ましく、その中でもメチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-オクチル基、フェニル基、4-アルコキシフェニル基、4-アシルオキシフェニル基がよりに好ましい。

【0089】前記 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、及び $R^{23}$ におけるアルキル基としては、メチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、ドデシル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、*t*-オクチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、フェネチル基、2-フェノキシプロピル基等が挙げられる前記 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、及び $R^{23}$ におけるアリール基としては、フェニル基、クレジル基、キシリル基、ナフチル基、4-*t*-ブ

チルフェニル基、4-*t*-オクチルフェニル基、4-アニシジル基、3, 5-ジクロロフェニル基等が挙げられる。

【0090】前記 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、及び $R^{23}$ におけるアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、3, 5, 5-トリメチルヘキシルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、4-メチルシクロヘキシルオキシ基、ベンジルオキシ基等が挙げられる。アリールオキシ基としてはフェノキシ基、クレジルオキシ基、イソプロピルフェノキシ基、4-*t*-ブチルフェノキシ基、ナフトキシ基、ビフェニルオキシ基等が挙げられる。

【0091】前記 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、及び $R^{23}$ におけるアミノ基としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジオクチルアミノ基、*N*-メチル-*N*-ヘキシルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、ジフェニルアミノ基、*N*-メチル-*N*-フェニルアミノ基等が挙げられる。

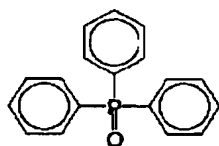
【0092】前記 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、及び $R^{23}$ としては、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基が好ましい。本発明の効果の点では $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、及び $R^{23}$ のうち少なくとも一つ以上がアルキル基又はアリール基であることが好ましく、二つ以上がアルキル基又はアリール基であることがより好ましい。また、安価に入手する事ができるという点では $R^{21}$ ないし $R^{23}$ が同一の基である場合が好ましい。

【0093】以下に、前記一般式(D)で表される化合物をはじめとする水素結合性化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

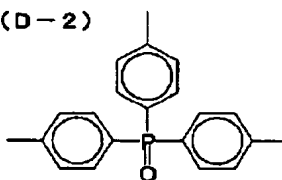
【0094】

【化28】

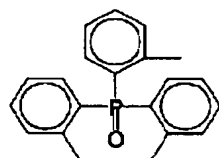
43  
(D-1)



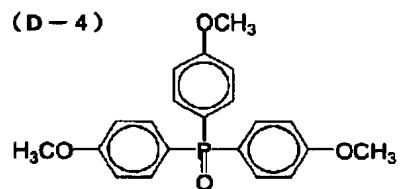
(D-2)



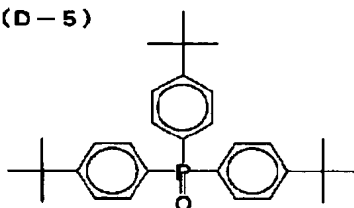
(D-3)



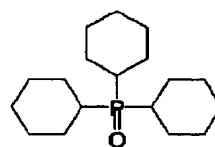
(D-4)



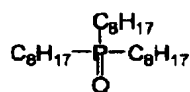
(D-5)



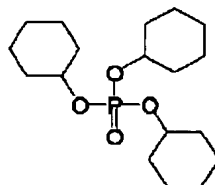
(D-6)



(D-7)



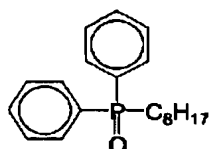
(D-8)



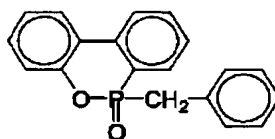
【0095】

【化29】

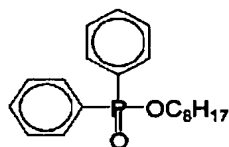


45  
(D-9)

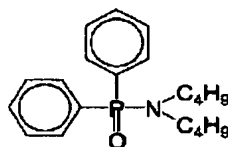
(D-10)



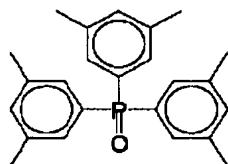
(D-11)



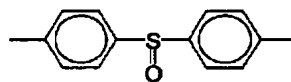
(D-12)



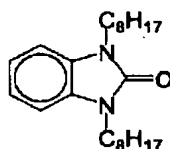
(D-13)



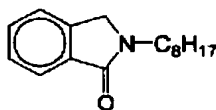
(D-14)



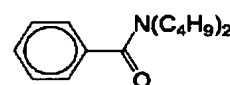
(D-15)



(D-16)



(D-17)



【0096】前記水素結合性化合物の具体例は、上述の他に特願2000-192191号、同2000-19

4811号に記載のものがあげられる。前記一般式(D)で表される化合物は、還元剤と同様に溶液形態、乳化分散形態、固体分散微粒子分散物形態で塗布液に含有せしめ、感光材料中で使用することができる。本発明の化合物は、溶液状態でフェノール性水酸基、アミノ基を有する化合物と水素結合性の錯体を形成しており、還元剤と本発明の一般式(D)で表される化合物との組み合わせによっては錯体として結晶状態で単離することができる。このようにして単離した結晶粉体を固体分散微粒子分散物として使用することは安定した性能を得る上で特に好ましい。また、還元剤と本発明の一般式(D)で表される化合物を粉体で混合し、適当な分散剤を使って、サンドグライNDERミル等で分散時に錯形成させる方法も好ましく用いることができる。本発明の一般式

(D)で表される化合物は還元剤に対して、1~200モル%の範囲で使用することが好ましく、より好ましくは10~150モル%の範囲で、さらに好ましくは30~100モル%の範囲である。

【0097】＜非感光性有機銀塩＞本発明に用いることのできる非感光性有機銀塩は、光に対して比較的安定で

あるが、露光された光触媒（感光性ハロゲン化銀の潜像など）及び還元剤の存在下で、80℃或いはそれ以上に加熱された場合に銀画像を形成する銀塩である。非感光性有機銀塩は銀イオンを還元できる源を含む任意の有機物質であってよい。このような非感光性の有機銀塩については、特開平10-62899号公報の段落番号0048~0049、欧州特許公開第0803764A1号公報の第18ページ第24行~第19ページ第37行、欧州特許公開第0962812A1号公報、特開平11-349591号、特開2000-7683号、同2000-72711号の各公報等に記載されている。本発明における非感光性有機銀塩としては、特に（炭素数が10~30、好ましくは15~28の）長鎖脂肪族カルボン酸の銀塩が好ましい。該非感光性有機銀塩としては、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カブロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、これらの混合物などの銀塩が好ましい。本発明においては、これらの非感光性有機銀塩の中でも、ベヘン酸銀含有率75モル%以上の非感光性有機銀塩を用いることが好ましい。本発明に用いることができる非感光性有機銀塩の形状としては特に制限はなく、針状、棒状、平板状、りん片状でもよい。本発明に

おいてはりん片状の非感光性有機銀塩が好ましい。本明細書において、りん片状の非感光性有機銀塩とは、次のようにして定義する。有機酸銀塩を電子顕微鏡で観察し、有機酸銀塩粒子の形状を直方体と近似し、この直方体の辺を一番短い方から $a$ 、 $b$ 、 $c$ とした( $c$ は $b$ と同じであってもよい。)とき、短い方の数値 $a$ 、 $b$ で計算し、次のようにして $x$ を求める。

$$x = b / a$$

【0098】このようにして200個程度の粒子について $x$ を求め、その平均値 $x$ (平均)としたとき、 $x$ (平均) $\geq 1.5$ の関係を満たすものをりん片状とする。好ましくは $3.0 \geq x$ (平均) $\geq 1.5$ 、より好ましくは $2.0 \geq x$ (平均) $\geq 2.0$ である。因みに針状とは $1 \leq x$ (平均) $< 1.5$ である。

【0099】りん片状粒子において、 $a$ は $b$ と $c$ を辺とする面を主平面とした平板状粒子の厚さとみることができる。 $a$ の平均は $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $0.23 \mu\text{m}$ が好ましく $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $0.20 \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。 $c/b$ の平均は好ましくは1以上6以下、より好ましくは1.05以上4以下、さらに好ましくは1.1以上3以下、特に好ましくは1.1以上2以下である。

【0100】非感光性有機銀塩の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。単分散とは短軸、長軸それぞれの長さの標準偏差を短軸、長軸それぞれで割った値の100分率が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。非感光性有機銀塩の形状の測定方法としては非感光性有機銀塩分散物の透過型電子顕微鏡像より求めることができる。単分散性を測定する別の方法として、非感光性有機銀塩の体積加重平均直径の標準偏差を求める方法があり、体積加重平均直径で割った値の百分率(変動係数)が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。測定方法としては例えば液中に分散した非感光性有機銀塩にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ(体積加重平均直径)から求めることができる。

【0101】本発明に用いられる有機酸銀の製造及びその分散法は、公知の方法等を適用することができる。例えば上記の特開平10-62899号公報、欧州特許公開第0803763A1、欧州特許公開第0962812A1号、特開平11-349591号、特開2000-7683号、同2000-72711号の各公報、特願平11-348228~30号、同11-203413号、特願2000-90093号、同2000-195621号、同2000-191226号、同2000-213813号、同2000-214155号、同2000-191226号の各明細書等を参考にすることができる。

【0102】なお、非感光性有機銀塩の分散時に、感光

性銀塩を共存させると、カブリが上昇し、感度が著しく低下するため、分散時には感光性銀塩を実質的に含まないことがより好ましい。本発明は、分散される水分散液中での感光性銀塩量は、その液中の有機酸銀塩1モルに対し0.1モル%以下であり、積極的な感光性銀塩の添加は行わないものである。

【0103】本発明において非感光性有機銀塩水分散液と感光性銀塩水分散液を混合して熱現像感光材料を製造することが可能であるが、非感光性有機銀塩と感光性銀塩の混合比率は目的に応じて選べるが、非感光性有機銀塩に対する感光性銀塩の割合は1~30モル%の範囲が好ましく、更に3~20モル%、特に5~15モル%の範囲が好ましい。混合する際に2種以上の非感光性有機銀塩水分散液と2種以上の感光性銀塩水分散液を混合することは、写真特性の調節のために好ましく用いられる方法である。

【0104】本発明の非感光性有機銀塩は所望の量で使用できるが、銀量として $0.1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ が好ましく、さらに好ましくは $1 \sim 3 \text{ g/m}^2$ である。

【0105】<その他の現像促進剤>本発明の熱現像感光材料では、その他の現像促進剤として特願平11-73951号明細書に記載の式(A)で表されるフェノール誘導体が好ましく用いられる。

【0106】<ハロゲン化銀の説明>本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀は、ハロゲン組成として特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、臭化銀、ヨウ臭化銀、ヨウ塩臭化銀を用いることができる。その中でも臭化銀及びヨウ臭化銀が好ましい。粒子内におけるハロゲン組成の分布は均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、或いは連続的に変化したものでもよい。また、コア/シェル構造を有するハロゲン化銀粒子を好ましく用いることができる。構造として好ましいものは2~5重構造であり、より好ましくは2~4重構造のコア/シェル粒子を用いることができる。また塩化銀又は塩臭化銀粒子の表面に臭化銀を局在させる技術も好ましく用いることができる。

【0107】感光性ハロゲン化銀の形成方法は当業界ではよく知られており、例えば、リサーチディスクロージャー1978年6月の第17029号、及び米国特許第3,700,458号に記載されている方法を用いることができるが、具体的にはゼラチンあるいは他のポリマー溶液中に銀供給化合物及びハロゲン供給化合物を添加することにより感光性ハロゲン化銀を調製し、その後で非感光性有機銀塩と混合する方法を用いる。また、特開平11-119374号公報の段落番号0217~0224に記載されている方法、特願平11-98708号、特願2000-42336号記載の方法も好ましい。

【0108】感光性ハロゲン化銀の粒子サイズは、画像形成後の白濁を低く抑える目的のために小さいことが好

ましく具体的には  $0.20\ \mu\text{m}$  以下、より好ましくは  $0.01\ \mu\text{m}$  以上  $0.15\ \mu\text{m}$  以下、更に好ましくは  $0.02\ \mu\text{m}$  以上  $0.12\ \mu\text{m}$  以下がよい。ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子の投影面積（平板粒子の場合は主平面の投影面積）と同面積の円像に換算したときの直径をいう。

【0109】ハロゲン化銀粒子の粒子形状としては立方体、八面体、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができるが、本発明においては特に立方体状粒子が好ましい。ハロゲン化銀粒子のコーナが丸まった粒子も好ましく用いることができる。感光性ハロゲン化銀粒子の外表面の面指数（ミラー指数）については特に制限はないが、分光増感色素が吸着した場合の分光増感効率が高い  $\{100\}$  面の占める割合が高いことが好ましい。その割合としては  $50\%$  以上が好ましく、 $65\%$  以上がより好ましく、 $80\%$  以上が更に好ましい。ミラー指数  $\{100\}$  面の比率は増感色素の吸着における  $\{111\}$  面と  $\{100\}$  面との吸着依存性を利用した T. Tani; J. Imaging Sci., 29、165 (1985 年) に記載の方法により求めることができる。

【0110】本発明においては、六シアノ金属錯体を粒子最表面に存在させたハロゲン化銀粒子が好ましい。六シアノ金属錯体としては、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Rh}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Re}(\text{CN})_6]^{3-}$  などが挙げられる。本発明においては六シアノ Fe 錯体が好ましい。

【0111】六シアノ金属錯体は、水溶液中でイオンの形で存在するので対陽イオンは重要ではないが、水と混和しやすく、ハロゲン化銀乳剤の沈澱操作に適合しているナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオン及びリチウムイオン等のアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、アルキルアンモニウムイオン（例えばテトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラプロピルアンモニウムイオン、テトラ（ $n$ -ブチル）アンモニウムイオン）を用いることが好ましい。

【0112】六シアノ金属錯体は、水の他に水と混和しうる適当な有機溶媒（例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類等）との混合溶媒やゼラチンと混和して添加することができる。

【0113】六シアノ金属錯体の添加量は、銀 1 モル当たり  $1 \times 10^{-5}$  モル以上  $1 \times 10^{-2}$  モル以下が好ましく、より好ましくは  $1 \times 10^{-4}$  モル以上  $1 \times 10^{-3}$  モル以下である。

【0114】六シアノ金属錯体をハロゲン化銀粒子最表面に存在させるには、六シアノ金属錯体を、粒子形成に

使用する硝酸銀水溶液を添加終了した後、硫黄増感、セレン増感及びテルル増感のカルコゲン増感や金増感等の貴金属増感を行う化学増感工程の前までの仕込工程終了前、水洗工程中、分散工程中、又は化学増感工程前に直接添加する。ハロゲン化銀微粒子を成長させないためには、粒子形成後速やかに六シアノ金属錯体を添加することが好ましく、仕込工程終了前に添加することが好ましい。

【0115】尚、六シアノ金属錯体の添加は、粒子形成をするために添加する硝酸銀の総量の  $96\%$  質量%を添加した後から開始してもよく、 $98\%$  質量%添加した後から開始するのがより好ましく、 $99\%$  質量%添加した後が特に好ましい。

【0116】これら六シアノ金属錯体を粒子形成の完了する直前の硝酸銀水溶液を添加した後に添加すると、ハロゲン化銀粒子最表面に吸着することができ、そのほとんどが粒子表面の銀イオンと難溶性の塩を形成する。この六シアノ鉄 (II) の銀塩は、AgI よりも難溶性の塩であるため、微粒子による再溶解を防ぐことができ、粒子サイズが小さいハロゲン化銀微粒子を製造することが可能となった。

【0117】本発明の感光性ハロゲン化銀粒子は、周期律表（第 1～18 族までを示す）の第 8 族～第 10 族の金属又は金属錯体を含有することができる。周期律表の第 8 族～第 10 族の金属又は金属錯体の中心金属として好ましくは、ロジウム、ルテニウム、イリジウムである。これら金属錯体は 1 種類でもよいし、同種金属及び異種金属の錯体を 2 種以上併用してもよい。好ましい含有率は銀 1 モルに対し  $1 \times 10^{-9}$  モルから  $1 \times 10^{-3}$  モルの範囲が好ましい。これらの重金属や金属錯体及びそれらの添加法については特開平 7-225449 号公報、特開平 11-65021 号公報の段落番号 0018～0024、特開平 11-119374 号公報の段落番号 0227～0240 に記載されている。

【0118】さらに本発明に用いられるハロゲン化銀粒子に含有することのできる金属原子（例えば  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ）、ハロゲン化銀乳剤の脱塩法や化学増感法については特開平 11-84574 号公報の段落番号 0046～0050、特開平 11-65021 号公報の段落番号 0025～0031、特開平 11-119374 号公報の段落番号 0242～0250 に記載されている。

【0119】本発明に用いる感光性ハロゲン化銀乳剤に含有されるゼラチンとしては、種々のゼラチンが使用することができる。感光性ハロゲン化銀乳剤の非感光性有機銀塩含有塗布液中での分散状態を良好に維持するために、分子量は、 $500 \sim 60,000$  の低分子量ゼラチンを使用することが好ましい。これらの低分子量ゼラチンは粒子形成時あるいは脱塩処理後の分散時に使用してもよいが、脱塩処理後の分散時に使用することが好まし

い。

【0120】本発明に適用できる増感色素としては、ハロゲン化銀粒子に吸着した際、所望の波長領域でハロゲン化銀粒子を分光増感できるもので、露光光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。増感色素及び添加法については、特開平11-65021号公報の段落番号0103~0109、特開平10-186572号公報の一般式(I1)で表される化合物、特開平11-119374号公報の一般式(I)で表される色素及び段落番号0106、米国特許第5,510,236号明細書、同第3,871,887号明細書の実施例5に記載の色素、特開平2-96131号、特開昭59-48753号の各公報に開示されている色素、欧州特許公開第0803764A1号公報の第19ページ第38行~第20ページ第35行、特願2000-86865号、特願2000-102560号、特願2000-205399号の各明細書等に記載されている。これらの増感色素は単独で用いてもよく、2種以上組合せて用いてもよい。本発明において増感色素をハロゲン化銀乳剤中に添加する時期は、脱塩工程後、塗布までの時期が好ましく、より好ましくは脱塩後から化学熟成の開始前までの時期である。本発明における増感色素の添加量は、感度やカブリの性能に合わせて所望の量にすることができるが、感光性層のハロゲン化銀1モル当たり $10^{-6}$ ~1モルが好ましく、さらに好ましくは $10^{-4}$ ~ $10^{-1}$ モルである。

【0121】本発明においては、分光増感効率を向上させるため、強色増感剤を用いることができる。本発明に用いる強色増感剤としては、欧州特許公開第587,338号公報、米国特許第3,877,943号、同第4,873,184号の各明細書、特開平5-341432号、同11-109547号、同10-111543号の各公報等に記載の化合物が挙げられる。

【0122】本発明における感光性ハロゲン化銀粒子は、硫黄増感法、セレン増感法もしくはテルル増感法にて化学増感されていることが好ましい。硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法に好ましく用いられる化合物としては公知の化合物、例えば、特開平7-128768号公報等に記載の化合物等を使用することができる。特に本発明においてはテルル増感が好ましく、特開平11-65021号公報段落番号0030に記載の文献に記載の化合物、特開平5-313284号公報中の一般式(II), (III), (IV)で示される化合物がより好ましい。

【0123】本発明においては、化学増感は粒子形成後で塗布前であればいかなる時期でも可能であり、脱塩後、(1)分光増感前、(2)分光増感と同時、(3)分光増感後、(4)塗布直前等があり得る。特に分光増感後に行われることが好ましい。本発明で用いられる硫黄、セレン及びテルル増感剤の使用量は、使用するハロ

ゲン化銀粒子、化学熟成条件等によって変わるが、ハロゲン化銀1モル当たり $10^{-8}$ ~ $10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-7}$ ~ $10^{-3}$ モル程度を用いる。本発明における化学増感の条件としては特に制限はないが、pHとしては5~8、pAgとしては6~11、温度としては40~95℃程度である。本発明で用いるハロゲン化銀乳剤には、欧州特許公開第293,917号公報に示される方法により、チオスルホン酸化合物を添加してもよい。

【0124】本発明に用いられる感光材料中の感光性ハロゲン化銀乳剤は、一種だけでもよいし、二種以上(例えば、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なるもの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの)併用してもよい。感度の異なる感光性ハロゲン化銀を複数種用いることで階調を調節することができる。これらに関する技術としては特開昭57-119341号、同53-106125号、同47-3929号、同48-55730号、同46-5187号、同50-73627号、同57-150841号の各公報などが挙げられる。感度差としてはそれぞれの乳剤で0.210gE以上の差を持たせることが好ましい。

【0125】前記感光性ハロゲン化銀の添加量は、熱現像感光材料1m<sup>2</sup>当たりの塗布銀量で示して、0.03~0.6g/m<sup>2</sup>であることが好ましく、0.07~0.4g/m<sup>2</sup>であることがさらに好ましく、0.05~0.3g/m<sup>2</sup>であることが最も好ましい。非感光性有機銀塩1モルに対しては、感光性ハロゲン化銀は0.01モル以上0.5モル以下が好ましく、0.02モル以上0.3モル以下がより好ましい。

【0126】別々に調製した感光性ハロゲン化銀と非感光性有機銀塩の混合方法及び混合条件については、それぞれ調製終了したハロゲン化銀粒子と非感光性有機銀塩を高速攪拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー等で混合する方法や、あるいは非感光性有機銀塩の調製中のいずれかのタイミングで調製終了した感光性ハロゲン化銀を混合して非感光性有機銀塩を調製する方法等があるが、本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。また、混合する際に2種以上の非感光性有機銀塩水分散液と2種以上の感光性銀塩水分散液を混合することは、写真特性の調節のために好ましい方法である。

【0127】本発明における、前記ハロゲン化銀の画像形成層塗布液中への好ましい添加時期は、塗布する180分前から直前、好ましくは60分前から10秒前であるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN. Harnby, M. F. Edwards, A. W. Nienow著、高橋幸司訳“液体混合技術”(日刊工業新聞社刊、1989年)の第8

章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【0128】＜バインダー＞本発明の有機銀塩含有層（即ち、画像形成層）のバインダーはいかなるポリマーであってもよく、好適なバインダーは透明又は半透明で、一般に無色であり、天然樹脂やポリマー及びコポリマー、合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば、ゼラチン類、ゴム類、ポリ（ビニルアルコール）類、ヒドロキシエチルセルロース類、セルロースアセテート類、セルロースアセテートブチレート類、ポリ（ビニルピロリドン）類、カゼイン、デンプン、ポリ（アクリル酸）類、ポリ（メチルメタクリル酸）類、ポリ（塩化ビニル）類、ポリ（メタクリル酸）類、スチレン-無水マレイン酸共重合体類、スチレン-アクリロニトリル共重合体類、スチレン-ブタジエン共重合体類、ポリ（ビニルアセタール）類（例えば、ポリ（ビニルホルマール）及びポリ（ビニルブチラール））、ポリ（エステル）類、ポリ（ウレタン）類、フェノキシ樹脂、ポリ（塩化ビニリデン）類、ポリ（エポキシド）類、ポリ（カーボネート）類、ポリ（酢酸ビニル）類、ポリ（オレフィン）類、セルロースエステル類、ポリ（アミド）類がある。バインダーは水又は有機溶媒又はエマルジョンから被覆形成してもよい。

【0129】本発明では、有機銀塩を含有する層のバインダーのガラス転移温度は10℃以上80℃以下である（以下、高T<sub>g</sub>バインダーということあり）ことが好ましく、20℃～70℃であることがより好ましく、23℃以上65℃以下であることが更に好ましい。

【0130】なお、本明細書においてT<sub>g</sub>は下記の式で計算した。

$$1/T_g = \sum (X_i / T_{gi})$$

ここでは、ポリマーはi=1からnまでのn個のモノマー成分が共重合しているとする。X<sub>i</sub>はi番目のモノマーの重量分率（ $\sum X_i = 1$ ）、T<sub>gi</sub>はi番目のモノマーの単独重合体のガラス転移温度（絶対温度）である。ただし $\sum$ はi=1からnまでの和をとる。尚、各モノマーの単独重合体ガラス転移温度の値（T<sub>gi</sub>）はPolymer Handbook (3rd Edition) (J. Brandrup, E. H. Immergut 著 (Wiley-Interscience, 1989)) の値を採用した。

【0131】バインダーとなるポリマーは単独種で用いてもよいし、必要に応じて2種以上を併用しても良い。また、ガラス転移温度が20℃以上のものとガラス転移温度が20℃未満のものを組み合わせて用いてもよい。T<sub>g</sub>の異なるポリマーを2種以上ブレンドして使用する場合には、その重量平均T<sub>g</sub>が上記の範囲にはいることが好ましい。

【0132】本発明においては、有機銀塩含有層が溶媒の30質量%以上が水である塗布液を用いて塗布し、乾

燥して形成される場合に、さらに有機銀塩含有層のバインダーが水系溶媒（水溶媒）に可溶又は分散可能である場合に、特に25℃60%RHでの平衡含水率が2質量%以下のポリマーのラテックスからなる場合に性能が向上する。最も好ましい形態は、イオン伝導度が2.5 mS/cm以下になるように調製されたものであり、このような調製法としてポリマー合成後分離機能膜を用いて精製処理する方法が挙げられる。

【0133】ここでいう前記ポリマーが可溶又は分散可能である水系溶媒とは、水又は水に70質量%以下の水混和性の有機溶媒を混合したものである。水混和性の有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等のアルコール系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系、酢酸エチル、ジメチルホルミアミドなどを挙げるができる。

【0134】なお、ポリマーが熱力学的に溶解しておらず、いわゆる分散状態で存在している系の場合にも、ここでは水系溶媒という言葉を使用する。

【0135】また「25℃60%RHにおける平衡含水率」とは、25℃60%RHの雰囲気下で調湿平衡にあるポリマーの重量W<sub>1</sub>と25℃で絶乾状態にあるポリマーの重量W<sub>0</sub>を用いて以下のように表すことができる。  
25℃60%RHにおける平衡含水率 =  $\{(W_1 - W_0) / W_0\} \times 100$  (質量%)

【0136】含水率の定義と測定法については、例えば高分子工学講座14、高分子材料試験法（高分子学会編、地人書館）を参考にすることができる。

【0137】本発明のバインダーポリマーの25℃60%RHにおける平衡含水率は2質量%以下であることが好ましいが、より好ましくは0.01質量%以上1.5質量%以下、さらに好ましくは0.02質量%以上1質量%以下が望ましい。

【0138】本発明においては水系溶媒に分散可能なポリマーが特に好ましい。分散状態の例としては、水不溶性疎水性ポリマーの微粒子が分散しているラテックスや、ポリマー分子が分子状態又はミセルを形成して分散しているものなどがあるが、いずれも好ましい。分散粒子の平均粒径は1～50000nm、より好ましくは5～1000nm程度の範囲が好ましい。分散粒子の粒径分布に関しては特に制限は無く、広い粒径分布を持つものでも単分散の粒径分布を持つものでもよい。

【0139】本発明において水系溶媒に分散可能なポリマーの好ましい態様としては、アクリル系ポリマー、ポリ（エステル）類、ゴム類（例えばSBR樹脂）、ポリ（ウレタン）類、ポリ（塩化ビニル）類、ポリ（酢酸ビニル）類、ポリ（塩化ビニリデン）類、ポリ（オレフィン）類等の疎水性ポリマーを好ましく用いることができる。これらポリマーとしては直鎖のポリマーでも枝分かれしたポリマーでもまた架橋されたポリマーでもよい

し、単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでもよい、2種類以上のモノマーが重合したコポリマーでもよい。コポリマーの場合はランダムコポリマーでも、ブロックコポリマーでもよい。これらポリマーの分子量は数平均分子量で5000~1000000、好ましくは10000~200000がよい。分子量が小さすぎるものは乳剤層の力学強度が不十分であり、大きすぎるものは成膜性が悪く好ましくない。

【0140】好ましいポリマーラテックスの具体例としては以下のものを挙げることができる。以下では原料モノマーを用いて表し、括弧内の数値は質量%、分子量は数平均分子量である。多官能モノマーを使用した場合は架橋構造を作るため分子量の概念が適用できないので架橋性と記載し、分子量の記載を省略した。T<sub>g</sub>はガラス転移温度を表す。

【0141】P-1; -MMA (70) -EA (27) -MAA (3) -のラテックス (分子量37000)  
 P-2; -MMA (70) -2EHA (20) -St (5) -AA (5) -のラテックス (分子量40000)  
 P-3; -St (50) -Bu (47) -MAA (3) -のラテックス (架橋性)  
 P-4; -St (68) -Bu (29) -AA (3) -のラテックス (架橋性)  
 P-5; -St (71) -Bu (26) -AA (3) -のラテックス (架橋性, T<sub>g</sub>24℃)  
 P-6; -St (70) -Bu (27) -IA (3) -のラテックス (架橋性)  
 P-7; -St (75) -Bu (24) -AA (1) -のラテックス (架橋性)  
 P-8; -St (60) -Bu (35) -DVB (3) -MAA (2) -のラテックス (架橋性)  
 P-9; -St (70) -Bu (25) -DVB (2) -AA (3) -のラテックス (架橋性)  
 P-10; -VC (50) -MMA (20) -EA (20) -AN (5) -AA (5) -のラテックス (分子量80000)  
 P-11; -VDC (85) -MMA (5) -EA (5) -MAA (5) -のラテックス (分子量67000)  
 P-12; -Et (90) -MAA (10) -のラテックス (分子量12000)  
 P-13; -St (70) -2EHA (27) -AA (3) -のラテックス (分子量130000)  
 P-14; -MMA (63) -EA (35) -AA (2) -のラテックス (分子量33000)  
 P-15; -St (70.5) -Bu (26.5) -AA (3) -のラテックス (架橋性, T<sub>g</sub>23℃)  
 P-16; -St (69.5) -Bu (27.5) -AA (3) -のラテックス (架橋性, T<sub>g</sub>20.5℃)

【0142】上記構造の略号は以下のモノマーを表す。MMA; メチルメタクリレート, EA; エチルアクリレート, MAA; メタクリル酸, 2EHA; 2-エチルヘキシルアクリレート, St; スチレン, Bu; ブタジエン, AA; アクリル酸, DVB; ジビニルベンゼン, VC; 塩化ビニル, AN; アクリロニトリル, VDC; 塩化ビニリデン, Et; エチレン, IA; イタコン酸。

【0143】以上に記載したポリマーラテックスは市販もされていて、以下のようなポリマーが利用できる。アクリル系ポリマーの例としては、セビアンA-4635, 4718, 4601 (以上ダイセル化学工業(株)製)、Nipol Lx811, 814, 821, 820, 857 (以上日本ゼオン(株)製)など、ポリ(エステル)類の例としては、FINETEX ES650, 611, 675, 850 (以上大日本インキ化学(株)製)、WD-size, WMS (以上イーストマンケミカル製)など、ポリ(ウレタン)類の例としては、HYDRAN AP10, 20, 30, 40 (以上大日本インキ化学(株)製)など、ゴム類の例としては、LACSTAR 7310K, 3307B, 4700H, 7132C (以上大日本インキ化学(株)製)、Nipol Lx416, 410, 438C, 2507 (以上日本ゼオン(株)製)など、ポリ(塩化ビニル)類の例としては、G351, G576 (以上日本ゼオン(株)製)など、ポリ(塩化ビニリデン)類の例としては、L502, L513 (以上旭化成工業(株)製)など、ポリ(オレフィン)類の例としては、ケミパールS120, SA100 (以上三井石油化学(株)製)などを挙げることができる。

【0144】これらのポリマーラテックスは単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上ブレンドしてもよい。

【0145】本発明に用いられるポリマーラテックスとしては、特に、スチレン-ブタジエン共重合体のラテックスが好ましい。スチレン-ブタジエン共重合体におけるスチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との質量比は40:60~95:5であることが好ましい。また、スチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との共重合体に占める割合は60~99質量%であることが好ましい。好ましい分子量の範囲は前記と同様である。

【0146】本発明に用いることが好ましいスチレン-ブタジエン共重合体のラテックスとしては、前記のP-3~P-8, 14, 15、市販品であるLACSTAR-3307B, 7132C, Nipol Lx416等が挙げられる。

【0147】本発明の感光材料の有機銀塩含有層には必要に応じてゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどの親水性ポリマーを添加してもよ

い。これらの親水性ポリマーの添加量は有機銀塩含有層の全バインダーの30質量%以下、より好ましくは20質量%以下が好ましい。

【0148】本発明の有機銀塩含有層（即ち、画像形成層）は、ポリマーラテックスとを用いて形成されたものが好ましい。有機銀塩含有層のバインダーの量は、全バインダー／有機銀塩の質量比が1/10～10/1、更には1/5～4/1の範囲が好ましい。

【0149】また、このような有機銀塩含有層は、通常、感光性銀塩である感光性ハロゲン化銀が含有された感光性層（乳剤層）でもあり、このような場合の、全バインダー／ハロゲン化銀の質量比は400～5、より好ましくは200～10の範囲が好ましい。

【0150】本発明の画像形成層の全バインダー量は、0.2～30g/m<sup>2</sup>が好ましく、1～15g/m<sup>2</sup>の範囲がより好ましい。本発明の画像形成層には架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。

【0151】本発明において感光材料の有機銀塩含有層塗布液の溶媒（ここでは簡単のため、溶媒と分散媒をあわせて溶媒と表す。）は、水を30質量%以上含む水系溶媒が好ましい。水以外の成分としては、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、酢酸エチルなど任意の水混和性有機溶媒を用いてよい。塗布液の溶媒の水含有率は、50質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましい。好ましい溶媒組成の例を挙げると、水/他、水/メチルアルコール＝90/10、水/メチルアルコール＝70/30、水/メチルアルコール/ジメチルホルムアミド＝80/15/5、水/メチルアルコール/エチルセロソルブ＝85/10/5、水/メチルアルコール/イソプロピルアルコール＝85/10/5等がある（数値は質量%）。

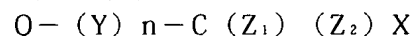
【0152】＜カブリ防止剤の説明＞本発明に用いることのできるカブリ防止剤、安定剤及び安定剤前駆体特開平10-62899号公報の段落番号0070、欧州特許公開第0803764A1号公報の第20頁第57行～第21頁第7行に記載の特許のもの、特開平9-281637号、同9-329864号の各公報に記載の化合物が挙げられる。また、本発明に好ましく用いられるカブリ防止剤は有機ハロゲン化合物であり、これらについては、特開平11-65021号公報の段落番号0111～0112に記載の特許に開示されているものが挙げられる。特に特願平11-87297号明細書の式

(P)で表される有機ハロゲン化合物、特開平10-339934号公報の一般式(11)で表される有機ポリハロゲン化合物、特願平11-205330号公報に記載の有機ポリハロゲン化合物が好ましい。

【0153】＜ポリハロゲン化合物＞以下、本発明において用いる好ましい有機ポリハロゲン化合物について具体

的に説明する。本発明の好ましいポリハロゲン化合物は、下記一般式(H)で表される化合物である。

一般式(H)



前記一般式(H)において、Qはアルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。Yは、2価の連結基を表す。nは、0又は1を表す。Z<sub>1</sub>及びZ<sub>2</sub>は、ハロゲン原子を表す。Xは、水素原子又は電子吸引性基を表す。前記一般式(H)において、Qは、ハメットの置換基定数 $\sigma_p$ が正の値をとる電子吸引性基で置換されたフェニル基であることが好ましい。ハメットの置換基定数に関しては、Journal of Medicinal Chemistry, 1973, Vol. 16, No. 11, 1207-1216等を参考にすることができる。このような電子吸引性基としては、例えばハロゲン原子（フッ素原子（ $\sigma_p$ 値：0.06）、塩素原子（ $\sigma_p$ 値：0.23）、臭素原子（ $\sigma_p$ 値：0.23）、ヨウ素原子（ $\sigma_p$ 値：0.18））、トリハロメチル基（トリプロモメチル（ $\sigma_p$ 値：0.29）、トリクロロメチル（ $\sigma_p$ 値：0.33）、トリフルオロメチル（ $\sigma_p$ 値：0.54））、シアノ基（ $\sigma_p$ 値：0.66）、ニトロ基（ $\sigma_p$ 値：0.78）、脂肪族・アリールもしくは複素環スルホニル基（例えば、メタンスルホニル（ $\sigma_p$ 値：0.72））、脂肪族・アリールもしくは複素環アシル基（例えば、アセチル（ $\sigma_p$ 値：0.50）、ベンゾイル（ $\sigma_p$ 値：0.43））、アルキニル基（例えば、C≡CH（ $\sigma_p$ 値：0.23））、脂肪族・アリールもしくは複素環オキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル（ $\sigma_p$ 値：0.45）、フェノキシカルボニル（ $\sigma_p$ 値：0.44））、カルバモイル基（ $\sigma_p$ 値：0.36）、スルファモイル基（ $\sigma_p$ 値：0.57）、スルホキシド基、複素環基、ホスホリル基等があげられる。 $\sigma_p$ 値としては、0.2～2.0の範囲が好ましく、0.4から1.0の範囲がより好ましい。電子吸引性基としては、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アルキルホスホリル基が特に好ましく、なかでもカルバモイル基が最も好ましい。前記Xは、電子吸引性基が好ましく、ハロゲン原子、脂肪族・アリールもしくは複素環スルホニル基、脂肪族・アリールもしくは複素環アシル基、脂肪族・アリールもしくは複素環オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基がより好ましく、ハロゲン原子が特に好ましい。該ハロゲン原子の中でも、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が好ましく、塩素原子、臭素原子がさらに好ましく、臭素原子が特に好ましい。前記Yとしては、-C(=O)-、-SO-、又は-SO<sub>2</sub>が好ましく、-C(=O)-、-SO<sub>2</sub>-がより好ましく、-SO<sub>2</sub>-が特に好ましい。前記nは、0又は1であり、好ましくは1である。

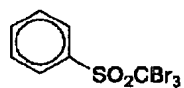
【0154】以下に、前記一般式(H)で表される化合

物の具体例を示す。

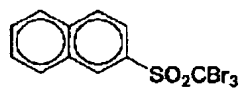
【0155】

\* 【化30】

(H-1)

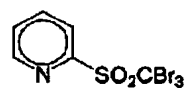


(H-2)

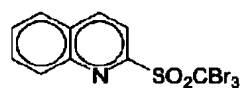


\*

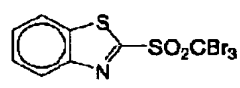
(H-3)



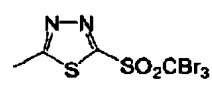
(H-4)



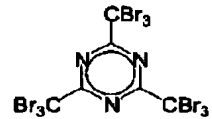
(H-5)



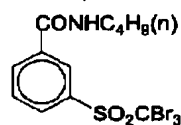
(H-6)



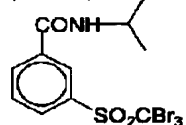
(H-7)



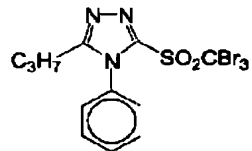
(H-8)



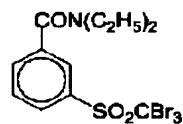
(H-9)



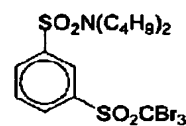
(H-10)



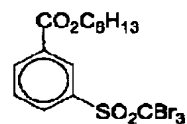
(H-11)



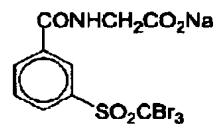
(H-12)



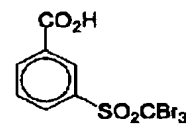
(H-13)



(H-14)



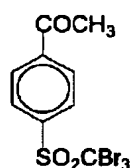
(H-15)



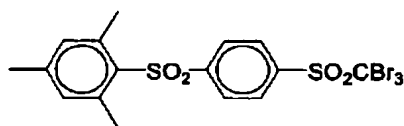
【0156】

【化31】

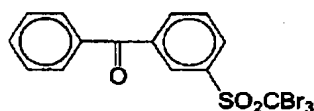


61  
(H-16)

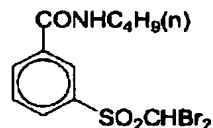
(H-17)



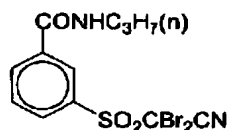
(H-18)



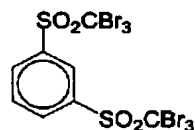
(H-19)



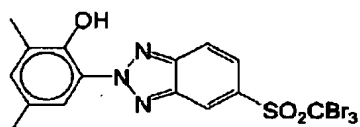
(H-20)



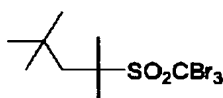
(H-21)



(H-22)



(H-23)



【0157】本発明において、前記一般式(H)で表される化合物は、画像形成層の非感光性銀塩1モルあたり、 $10^{-4}$ ～1モルの範囲で使用するが好ましく、 $10^{-3}$ ～0.8モルの範囲がより好ましく、 $5 \times 10^{-3}$ ～0.5モルの範囲で使用するがさらに好ましい。本発明において、カブリ防止剤を熱現像感光材料中に含有せしめる方法としては、前記還元剤の含有方法に記載の方法が挙げられ、有機ポリハロゲン化合物についても固体微粒子分散物で添加することが好ましい。

【0158】＜その他のカブリ防止剤＞その他のカブリ防止剤としては特開平11-65021号公報の段落番号0113の水銀(II)塩、同号公報の段落番号0114の安息香酸類、特開2000-206642号公報のサリチル酸誘導体、特開2000-221634号公報の式(S)で表されるホルマリンスカベンジャー化合物、特開平11-352624号公報の請求項9に係るトリアジン化合物、特開平6-11791号公報の一般式(III)で表される化合物、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン等が挙げられる。

【0159】本発明の熱現像感光材料は、カブリ防止を目的としてアゾリウム塩を含有しても良い。アゾリウム塩としては、特開昭59-193447号公報に記載の一般式(XI)で表される化合物、特公昭55-12581号公報に記載の化合物、特開昭60-153039号公報に記載の一般式(II)で表される化合物が挙げ

られる。アゾリウム塩は感光材料のいかなる部位に添加しても良いが、添加層としては感光性層を有する面に層に添加することが好ましく、非感光性有機銀塩含有層(画像形成層)に添加することがさらに好ましい。アゾリウム塩の添加時期としては塗布液調製のいかなる工程で行っても良く、非感光性有機銀塩含有層(画像形成層)に添加する場合は非感光性有機銀塩調製時から塗布液調製時のいかなる工程でも良いが非感光性有機銀塩調製後から塗布直前が好ましい。アゾリウム塩の添加法としては粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行っても良い。また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液として添加しても良い。本発明においてアゾリウム塩の添加量としてはいかなる量でも良いが、銀1モル当たり $1 \times 10^{-6}$ モル以上2モル以下が好ましく、 $1 \times 10^{-3}$ モル以上0.5モル以下がさらに好ましい。

【0160】本発明の熱現像感光材料には、現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができ、特開平10-62899号公報の段落番号0067～0069、特開平10-186572号公報の一般式(I)で表される化合物及びその具体例として段落番号0033～0052、欧州特許公開第0803764A1号公報の第20ページ第36～56行、特願平11-273670号明細書等に記

30

40

50

載されている。中でもメルカプト置換複素芳香族化合物が好ましい。

【0161】＜色調剤＞本発明の熱現像感光材料では色調剤の添加が好ましく、色調剤については、特開平10-62899号公報の段落番号0054～0055、欧州特許公開第0803764A1号公報の第21ページ第23～48行、特開2000-356317号公報や特願2000-187298号明細書に記載されており、特に、フタラジノン類（フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩；例えば4-（1-ナフチル）フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5, 7-ジメトキシフタラジノン及び2, 3-ジヒドロ-1, 4-フタラジンジオン）；フタラジノン類とフタル酸類（例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸、フタル酸二アンモニウム、フタル酸ナトリウム、フタル酸カリウム及びテトラクロロ無水フタル酸）との組合せ；フタラジン類（フタラジン、フタラジン誘導体もしくは金属塩；例えば4-（1-ナフチル）フタラジン、6-イソプロピルフタラジン、6-tert-ブチルフタラジン、6-クロロフタラジン、5, 7-ジメトキシフタラジン及び2, 3-ジヒドロフタラジン）；フタラジン類とフタル酸類との組合せが好ましく、特にフタラジン類とフタル酸類の組合せが好ましい。

【0162】＜その他の添加剤＞本発明の感光性層に用いることのできる可塑剤及び潤滑剤については特開平11-65021号公報の段落番号0117、超硬調画像形成のための超硬調化剤やその添加方法や量については、同号公報の段落番号0118、特開平11-223898号公報の段落番号0136～0193、特願平11-87297号公報の式（H）、式（1）～（3）、式（A）、（B）で表される化合物、特願平11-91652号記載の一般式（III）～（V）で表される化合物（具体的化合物：化21～化24）、硬調化促進剤については特開平11-65021号公報の段落番号0102、特開平11-223898号公報の段落番号0194～0195に記載されている。

【0163】蟻酸や蟻酸塩を、強いかぶらせ物質として用いるには、感光性ハロゲン化銀を含有する画像形成層を有する側に銀1モル当たり5ミリモル以下、さらには1ミリモル以下で含有することが好ましい。

【0164】本発明の熱現像感光材料で超硬調化剤を用いる場合には、五酸化二リンが水和してできる酸又はその塩を併用して用いることが好ましい。五酸化二リンが水和してできる酸又はその塩としては、メタリン酸

（塩）、ピロリン酸（塩）、オルトリン酸（塩）、三リン酸（塩）、四リン酸（塩）、ヘキサメタリン酸（塩）などを挙げることができる。特に好ましく用いられる五酸化二リンが水和してできる酸又はその塩としては、オルトリン酸（塩）、ヘキサメタリン酸（塩）を挙げることができる。具体的な塩としてはオルトリン酸ナトリウ

ム、オルトリン酸二水素ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸アンモニウムなどがある。五酸化二リンが水和してできる酸又は、その塩の使用量（感光材料1m<sup>2</sup>あたりの塗布量）は感度やカブリなどの性能に合わせて所望の量でよいが、0.1～500mg/m<sup>2</sup>が好ましく、0.5～1000mg/m<sup>2</sup>がより好ましい。

【0165】（層構成の説明）以下に、本発明の熱現像感光材料の層構成について説明する。本発明の熱現像感光材料は、画像形成層の付着防止などの目的で表面保護層を設けることができる。表面保護層は単層でもよいし、複数層であってもよい。表面保護層については、特開平11-65021号公報の段落番号0119～0120、特願2000-171936号明細書に記載されている。本発明の表面保護層のバインダーとしてはゼラチンが好ましいがポリビニルアルコール（PVA）を用いる若しくは併用することも好ましい。ゼラチンとしてはイナートゼラチン（例えば新田ゼラチン750）、フタル化ゼラチン（例えば新田ゼラチン801）など使用することができる。PVAとしては、特開2000-171936号の段落番号0009～0020に記載のものがあげられ、完全けん化物のPVA-105、部分けん化物のPVA-205、PVA-335、変性ポリビニルアルコールのMP-203（以上、クラレ（株）製の商品名）などが好ましく挙げられる。保護層（1層当たり）のポリビニルアルコール塗布量（支持体1m<sup>2</sup>当たり）としては0.3～4.0g/m<sup>2</sup>が好ましく、0.3～2.0g/m<sup>2</sup>がより好ましい。

【0166】特に、寸法変化が問題となる印刷用途に本発明の熱現像感光材料を用いる場合には、表面保護層やバック層にポリマーラテックスを用いることが好ましい。このようなポリマーラテックスについては「合成樹脂エマルジョン（奥田平、稲垣寛編集、高分子刊行会発行（1978）」、「合成ラテックスの応用（杉村孝明、片岡靖男、鈴木聡一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行（1993）」、「合成ラテックスの化学（室井宗一著、高分子刊行会発行（1970）」などにも記載され、具体的にはメチルメタクリレート（33.5質量%）／エチルアクリレート（50質量%）／メタクリル酸（16.5質量%）コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート（47.5質量%）／ブタジエン（47.5質量%）／イタコン酸（5質量%）コポリマーのラテックス、エチルアクリレート／メタクリル酸のコポリマーのラテックス、メチルメタクリレート（58.9質量%）／2-エチルヘキシルアクリレート（25.4質量%）／スチレン（8.6質量%）／2-ヒドロキシエチルメタクリレート（5.1質量%）／アクリル酸（2.0質量%）コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート（64.0質量%）／スチレン（9.0質量%）／ブチルアクリレート（20.0質量%）／2-ヒ

ドロキシエチルメタクリレート（５．０質量％）／アクリル酸（２．０質量％）コポリマーのラテックスなどが挙げられる。さらに、表面保護層用のバインダーとして、特願平１１－６８７２号明細書のポリマーラテックスの組み合わせ、特願平１１－１４３０５号明細書の段落番号００２１～００２５に記載の技術、特願平１１－６８７２号明細書の段落番号００２７～００２８に記載の技術、特願平１０－１９９６２号明細書の段落番号００２３～００４１に記載の技術を適用してもよい。表面保護層のポリマーラテックスの比率は全バインダーの１０質量％以上９０質量％以下が好ましく、特に２０質量％以上８０質量％以下が好ましい。表面保護層（１層当たり）の全バインダー（水溶性ポリマー及びラテックスポリマーを含む）塗布量（支持体１ｍ<sup>２</sup>当たり）としては０．３～５．０ｇ／ｍ<sup>２</sup>が好ましく、０．３～２．０ｇ／ｍ<sup>２</sup>がより好ましい。

【０１６７】本発明における画像形成層塗布液の調製温度は３０℃以上６５℃以下がよく、さらに好ましい温度は３５℃以上６０℃未満、より好ましい温度は３５℃以上５５℃以下である。また、ポリマーラテックス添加直後の画像形成層塗布液の温度が３０℃以上６５℃以下で維持されることが好ましい。

【０１６８】本発明における画像形成層は、支持体上に一又はそれ以上の層で構成される。一層で構成する場合は非感光性有機銀塩、感光性ハロゲン化銀、還元剤及びバインダーよりなり、必要により色調剤、被覆助剤及び他の補助剤などの所望による追加の材料を含む。二層以上で構成する場合は、第１画像形成層（通常は支持体に隣接した層）中に非感光性有機銀塩及び感光性ハロゲン化銀を含み、第２画像形成層又は両層中にいくつかの他の成分を含まなければならない。多色感光性熱現像写真材料の構成は、各色についてこれらの二層の組合せを含んでよく、また、米国特許第４，７０８，９２８号に記載されているように単一層内に全ての成分を含んでいてもよい。多染料多色感光性熱現像写真材料の場合、各乳剤層は、一般に、米国特許第４，４６０，６８１号に記載されているように、各感光性層の間に官能性もしくは非官能性のバリアー層を使用することにより、互いに区別されて保持される。

【０１６９】本発明の感光性層には色調改良、レーザー露光時の干渉縞発生防止、イラジエーション防止の観点から各種染料や顔料（例えばＣ．Ｉ．Ｐigment Blue ６０、Ｃ．Ｉ．Pigment Blue ６４、Ｃ．Ｉ．Pigment Blue １５：６）を用いることができる。これらについてはＷ０９８／３６３２２号、特開平１０－２６８４６５号、同１１－３３８０９８号等に詳細に記載されている。

【０１７０】本発明の熱現像感光材料においては、アンチハレーション層を感光性層に対して光源から遠い側に設けることができる。

【０１７１】熱現像感光材料は一般に、感光性層に加えて非感光性層を有する。非感光性層は、その配置から

（１）感光性層の上（支持体よりも遠い側）に設けられる保護層、（２）複数の感光性層の間や感光性層と保護層の間に設けられる中間層、（３）感光性層と支持体との間に設けられる下塗り層、（４）感光性層の反対側に設けられるバック層に分類できる。フィルター層は、

（１）又は（２）の層として感光材料に設けられる。アンチハレーション層は、（３）又は（４）の層として感光材料に設けられる。

【０１７２】アンチハレーション層については、特開平１１－６５０２１号公報の段落番号０１２３～０１２４、特開平１１－２２３８９８号、同９－２３０５３１号、同１０－３６６９５号、同１０－１０４７７９号、同１１－２３１４５７号、同１１－３５２６２５号、同１１－３５２６２６号の各公報等に記載されている。アンチハレーション層には、露光波長に吸収を有するアンチハレーション染料を含有する。露光波長が赤外域にある場合には赤外線吸収染料を用いればよく、その場合には可視域に吸収を有しない染料が好ましい。可視域に吸収を有する染料を用いてハレーション防止を行う場合には、画像形成後には染料の色が実質的に残らないようにすることが好ましく、熱現像の熱により消色する手段を用いることが好ましく、特に非感光性層に熱消色染料と塩基プレカーサーとを添加してアンチハレーション層として機能させることが好ましい。これらの技術については特開平１１－２３１４５７号公報等に記載されている。

【０１７３】消色染料の添加量は、染料の用途により決定する。一般には、目的とする波長で測定したときの光学濃度（吸光度）が０．１を越える量で使用する。光学濃度は、０．２～２であることが好ましい。このような光学濃度を得るための染料の使用量は、一般に０．００１～１ｇ／ｍ<sup>２</sup>程度である。

【０１７４】なお、このように染料を消色すると、熱現像後の光学濃度を０．１以下に低下させることができる。二種類以上の消色染料を、熱消色型記録材料や熱現像感光材料において併用してもよい。同様に、二種類以上の塩基プレカーサーを併用してもよい。このような消色染料と塩基プレカーサーを用いる熱消色においては、特開平１１－３５２６２６号に記載のような塩基プレカーサーと混合すると融点を３℃（deg）以上低下させる物質（例えば、ジフェニルスルホン、４－クロロフェニル（フェニル）スルホン）を併用することが熱消色性等の点で好ましい。

【０１７５】本発明においては、銀色調、画像の経時変化を改良する目的で３００～４５０nmに吸収極大を有する着色剤を添加することができる。このような着色剤は、特開昭６２－２１０４５８号、同６３－１０４０４６号、同６３－１０３２３５号、同６３－２０８８４６

号、同63-306436号、同63-314535号、特開平01-61745号の各公報等、特願平11-276751号明細書などに記載されている。このような着色剤は、通常、 $0.1\text{mg}/\text{m}^2 \sim 1\text{g}/\text{m}^2$ の範囲で添加され、添加する層としては感光性層の反対側に設けられるバック層が好ましい。

【0176】本発明における熱現像感光材料は、支持体の一方の側に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を含む感光性層を有し、他方の側にバック層を有する、いわゆる片面感光材料であることが好ましい。

【0177】本発明において、搬送性改良のためにマツト剤を添加することが好ましい。マツト剤については、特開平11-65021号公報の段落番号0126~0127に記載されている。マツト剤は、感光材料 $1\text{m}^2$ 当たりの塗布量で示した場合、 $1 \sim 400\text{mg}/\text{m}^2$ が好ましく、 $5 \sim 300\text{mg}/\text{m}^2$ より好ましい。また、乳剤面のマツト度は星屑故障が生じなければいか様でも良いが、ベック平滑度が30秒以上2000秒以下が好ましく、特に40秒以上1500秒以下が好ましい。ベック平滑度は、日本工業規格(JIS)P8119「紙及び板紙のベック試験器による平滑度試験方法」及びTAPPI標準法T479により容易に求めることができる。本発明におけるバック層のマツト度としては、ベック平滑度が1200秒以下10秒以上が好ましく、800秒以下20秒以上が好ましく、500秒以下40秒以上がさらに好ましい。

【0178】本発明において、マツト剤は、感光材料の最外表面層もしくは最外表面層として機能する層、あるいは外表面に近い層に含有されるのが好ましく、またいわゆる保護層として作用する層に含有されることが好ましい。本発明に適用することのできるバック層については、特開平11-65021号公報の段落番号0128~0130に記載されている。

【0179】本発明の熱現像感光材料は、熱現像処理前の膜面pHが7.0以下であることが好ましく、さらに好ましくは6.6以下である。その下限には特に制限はないが、3程度である。最も好ましいpH範囲は4~6.2の範囲である。膜面pHの調節はフタル酸誘導体などの有機酸や硫酸などの不揮発性の酸、アンモニアなどの揮発性の塩基を用いることが、膜面pHを低減させるという観点から好ましい。特にアンモニアは揮発しやすく、塗布する工程や熱現像される前に除去できることから低膜面pHを達成する上で好ましい。また、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム、水酸化リチウム等の不揮発性の塩基とアンモニアを併用することも好ましく用いられる。なお、膜面pHの測定方法は、特願平11-87297号明細書の段落番号0123に記載されている。

【0180】本発明の乳剤層(感光性層)、保護層、バック層など各層には硬膜剤を用いても良い。該硬膜剤の

例としてはT. H. James著“THE THEORY OF THE PHOTOGRAPHIC PROCESS FOURTH EDITION”(Macmillan Publishing Co., Inc. 刊、1977年刊)77頁から87頁に記載の各方法があり、クロムみょうばん、2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジンナトリウム塩、N,N-エチレンビス(ビニルスルホンアセトアミド)、N,N-プロピレンビス(ビニルスルホンアセトアミド)の他、同書78頁など記載の多価金属イオン、米国特許4,281,060号、特開平6-208193号公報などのポリイソシアネート類、米国特許4,791,042号明細書などのエポキシ化合物類、特開昭62-89048号公報などのビニルスルホン系化合物類が好ましく用いられる。

【0181】前記硬膜剤は溶液として添加され、この溶液の保護層塗布液中への添加時期は、塗布する180分前から直前、好ましくは60分前から10秒前であるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN. Harnby, M. F. Edwards, A. W. Nienow著、高橋幸司訳“液体混合技術”(日刊工業新聞社刊、1989年)の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

【0182】本発明に適用できる界面活性剤については、特開平11-65021号公報の段落番号0132、溶剤については同公報の段落番号0133、支持体については同公報の段落番号0134、帯電防止又は導電層については同公報の段落番号0135、カラー画像を得る方法については同公報の段落番号0136に、滑り剤については特開平11-84573号公報の段落番号0061~0064や特願平11-106881号公報の段落番号0049~0062記載されている。

【0183】透明支持体は、二軸延伸時にフィルム中に残存する内部歪みを緩和させ、熱現像処理中に発生する熱収縮歪みをなくすために、130~185℃の温度範囲で熱処理を施したポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートが好ましく用いられる。医療用の熱現像感光材料の場合、透明支持体は青色染料(例えば、特開平8-240877号公報の実施例記載の染料-1)で着色されていてもよいし、無着色でもよい。支持体には、特開平11-84574号公報の水溶性ポリエステル、同10-186565号公報のスチレンブタジエン共重合体、特開2000-39684号公報や特願平11-106881号明細書の段落番号0063~0080の塩化ビニリデン共重合体などの下塗り技術を適用することが好ましい。また、帯電防止層若しくは下塗りについ

10

20

30

40

50

て特開昭56-143430号、同56-143431号、同58-62646号、同56-120519号の各コ方、特開平11-84573号公報の段落番号0040~0051、米国特許第5,575,957号明細書、特開平11-223898号公報の段落番号0078~0084に記載の技術を適用することができる。

【0184】本発明における熱現像感光材料は、モノシート型（受像材料のような他のシートを使用せずに、熱現像感光材料上に画像を形成できる型）であることが好ましい。

【0185】前記熱現像感光材料には、さらに、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤あるいは被覆助剤を添加してもよい。各種の添加剤は、感光性層あるいは非感光性層のいずれかに添加する。それらについてWO98/36322号、EP803764A1号、特開平10-186567号、同10-18568号の各公報等を参考にすることができる。

【0186】本発明における熱現像感光材料は、いかなる方法で塗布されても良い。具体的には、エクストルージョンコーティング、スライドコーティング、カーテンコーティング、浸漬コーティング、ナイフコーティング、フローコーティング、又は米国特許第2,681,294号明細書に記載の種類のホッパーを用いる押出コーティングを含む種々のコーティング操作が用いられ、Stephen F. Kistler、Peter M. Schweizer著“LIQUIDFILM COATING”（CHAPMAN & HALL社刊、1997年）399頁から536頁記載のエクストルージョンコーティング、又はスライドコーティング好ましく用いられ、特に好ましくはスライドコーティングが用いられる。スライドコーティングに使用されるスライドコーターの形状の例は同書427頁のFigure 11b、1にある。また、所望により同書399頁から536頁記載の方法、米国特許第2,761,791号及び英国特許第837,095号の各明細書に記載の方法により2層又はそれ以上の層を同時に被覆することができる。

【0187】本発明における非感光性有機銀塩含有層（画像形成層）塗布液は、いわゆるチキソトロピー流体であることが好ましい。この技術については特開平11-52509号公報を参考にすることができる。本発明における非感光性有機銀塩含有層（画像形成層）塗布液は剪断速度 $0.1\text{ S}^{-1}$ における粘度は $400\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $100,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下が好ましく、さらに好ましくは $500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $20,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下である。また、剪断速度 $1000\text{ S}^{-1}$ においては $1\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $200\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下が好ましく、さらに好ましくは $5\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $80\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下である。

【0188】本発明の熱現像感光材料に用いることので

きる技術としては、EP803764A1号、EP883022A1号、WO98/36322号、特開昭56-62648号、同58-62644号、特開平9-43766、同9-281637、同9-297367号、同9-304869号、同9-311405号、同9-329865号、同10-10669号、同10-62899号、同10-69023号、同10-186568号、同10-90823号、同10-171063号、同10-186565号、同10-186567号、同10-186569号~同10-186572号、同10-197974号、同10-197982号、同10-197983号、同10-197985号~同10-197987号、同10-207001号、同10-207004号、同10-221807号、同10-282601号、同10-288823号、同10-288824号、同10-307365号、同10-312038号、同10-339934号、同11-7100号、同11-15105号、同11-24200号、同11-24201号、同11-30832号、同11-84574号、同11-65021号、同11-109547号、同11-125880号、同11-129629号、同11-133536号~同11-133539号、同11-133542号、同11-133543号、同11-223898号、同11-352627号、同11-305377号、同11-305378号、同11-305384号、同11-305380号、同11-316435号、同11-327076号、同11-338096号、同11-338098号、同11-338099号、同11-343420号の各公報、特願2000-187298号、同2000-10229号、同2000-47345号、同2000-206642号、同2000-98530号、同2000-98531号、同2000-112059号、同2000-112060号、同2000-112104号、同2000-112064号、同2000-171936号の各明細書も挙げられる。

【0189】（熱現像の説明）本発明の熱現像感光材料はいかなる方法で現像されても良いが、通常イメージワイズに露光した熱現像感光材料を昇温して現像される。現像温度としては、 $80\sim 250^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $100\sim 140^{\circ}\text{C}$ がよりに好ましい。現像時間としては、 $1\sim 60$ 秒が好ましく、 $5\sim 30$ 秒がさらに好ましく、 $10\sim 20$ 秒が特に好ましい。

【0190】熱現像の方式としては、プレートヒーター方式が好ましい。プレートヒーター方式による熱現像方式とは、特開平11-133572号公報等に記載の方法であり、潜像を形成した熱現像感光材料を熱現像部に加熱手段に接触させることにより可視像を得る熱現像装置であって、前記加熱手段がプレートヒータからなり、かつ前記プレートヒータの一方の面に沿って複数個

の押えローラが対向配設され、前記押えローラと前記プレートヒータとの間に前記熱現像感光材料を通過させて熱現像を行うことを特徴とする熱現像装置である。プレートヒータを2～6段に分けて先端部については1～10℃程度温度を下げるのが好ましい。このような方法は特開昭54-30032号公報にも記載されており、熱現像感光材料に含有している水分や有機溶媒を系外に除外させることができ、また、急激に熱現像感光材料が加熱されることでの熱現像感光材料の支持体形状の変化を押さえすることもできる。

【0191】本発明の熱現像感光材料はいかなる方法で露光されてもよいが、露光光源としてはレーザー光が好ましい。本発明によるレーザー光としては、ガスレーザー(Ar<sup>+</sup>、He-Ne)、YAGレーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどが好ましい。また、半導体レーザーと第2高調波発生素子などを用いることもできる。好ましくは赤～赤外発光のガス若しくは半導体レーザーである。

【0192】露光部及び熱現像部を備えた医療用のレーザーイメージャーとしては、富士メディカルドライレーザーイメージャーFM-DP Lを挙げることができる。FM-DP Lに関しては、Fujii Medical Review No. 8, page 39～55に記載されており、それらの技術は本発明の熱現像感光材料のレーザーイメージャーとして適用することは言うまでもない。また、DICOM規格に適合したネットワークシステムとして富士メディカルシステムが提案した「AD network」の中でのレーザーイメージャー用の熱現像感光材料としても適用することができる。

【0193】本発明の熱現像感光材料は、銀画像による\*30

(下塗り支持体の作製)

《下塗り層塗布液の作製》

処方①(感光層側下塗り層用)

高松油脂(株)製ペスレジンA-515GB(30質量%溶液)	234g
ポリエチレングリコールモノニルフェニルエーテル	21.5g
(平均エチレンオキシド数=8.5)10質量%溶液	
綜研化学(株)製MP-1000	0.91g
(ポリマー微粒子、平均粒径0.4μm)	
蒸留水	744ml

【0198】

40

処方②(バック面第1層用)

スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス	158g
(固形分40質量%、スチレン/ブタジエン質量比=68/32)	
2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-	20g
トリアジンナトリウム塩の8質量%水溶液	
ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウムの1質量%水溶液	10ml
蒸留水	854ml

【0199】

処方③(バック面側第2層用)

SnO <sub>2</sub> /SbO (9/1質量比、平均粒径0.038μm、17質量%分散物)	84g
---	-----

\* 黑白画像を形成し、医療診断用の熱現像感光材料、工業写真用熱現像感光材料、印刷用熱現像感光材料、COM用の熱現像感光材料として使用されることが好ましい。

【0194】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0195】(実施例1)

(PET支持体の作製)テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従い固有粘度IV=0.66(フェノール/テトラクロロエタン=6/4(質量比)中25℃で測定)のPETを得た。これをペレット化した後130℃で4時間乾燥し、300℃で溶融後T型ダイから押し出して急冷し、熱固定後の膜厚が175μmになるような厚みの未延伸フィルムを作製した。これを、周速の異なるロールを用い3.3倍に縦延伸、ついでテンターで4.5倍に横延伸を実施した。この時の温度はそれぞれ、110℃、130℃であった。この後、240℃で20秒間熱固定後これと同じ温度で横方向に4%緩和した。この後テンターのチャック部をスリットした後、両端にナール加工を行い、4kg/cm<sup>2</sup>で巻き取り、厚み175μmのロールを得た。

【0196】(表面コロナ処理)ピラー社製ソリッドステートコロナ処理機6KVAモデルを用い、支持体の両面を室温下において20m/分で処理した。この時の電流、電圧の読み取り値から、支持体には0.375kV・A・分/m<sup>2</sup>の処理がなされていることがわかった。この時の処理周波数は9.6kHz、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは1.6mmであった。

【0197】

73

ゼラチン (10質量%水溶液)  
 信越化学 (株) 製 メトロースTC-5 (2質量%水溶液)  
 綜研化学 (株) 製 MP-1000  
 ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの1質量%水溶液  
 NaOH (1質量%)  
 プロキセル (ICI社製)  
 蒸留水

74

89.2 g  
 8.6 g  
 0.01 g  
 10 ml  
 6 ml  
 1 ml  
 805 ml

【0200】《下塗り支持体の作製》上記の厚さ175  $\mu\text{m}$ の2軸延伸ポリエチレンテレフタレート支持体の両面それぞれに、上記コロナ放電処理を施した後、片面 (感光性層面) に前記下塗り塗布液処方①をワイヤーバーでウェット塗布量が6.6  $\text{ml}/\text{m}^2$  (片面当たり) になるように塗布して180℃で5分間乾燥し、ついでこの裏面 (バック面) に上記下塗り塗布液処方②をワイヤーバーでウェット塗布量が5.7  $\text{ml}/\text{m}^2$  になるように塗布して180℃で5分間乾燥し、更に裏面 (バック面) に上記下塗り塗布液処方③をワイヤーバーでウェット塗布量が7.7  $\text{ml}/\text{m}^2$  になるように塗布して180℃で6分間乾燥して下塗り支持体を作製した。

【0201】(バック面塗布液の調製)

《塩基プレカーサーの固体微粒子分散液 (a) の調製》塩基プレカーサー化合物11.64 g、ジフェニルスルホン28 g、及び花王 (株) 製界面活性剤デモールN 10 g、を蒸留水220 mlと混合し、混合液をサンドミル (1/4 Gallonサンドグラインダーミル、アイメックス (株) 製) を用いてビーズ分散し、平均粒子径0.2  $\mu\text{m}$ の塩基プレカーサー化合物の固体微粒子分散液 (a) を得た。

【0202】《染料固体微粒子分散液の調製》シアニン染料化合物13.9.6 g、及びp-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム5.8 gを蒸留水305 mlと混合し、混合液をサンドミル (1/4 Gallonサンドグラインダーミル、アイメックス (株) 製) を用いてビーズ分散して平均粒子径0.2  $\mu\text{m}$ の染料固体微粒子分散液を得た。

【0203】《ハレーション防止層塗布液の調製》ゼラチン17 g、ポリアクリルアミド9.6 g、上記塩基プレカーサーの固体微粒子分散液 (a) 70 g、上記染料固体微粒子分散液56 g、単分散ポリメチルメタクリレート微粒子 (平均粒子サイズ8  $\mu\text{m}$ 、粒径標準偏差0.4) 1.5 g、ベンゾイソチアゾリノン0.03 g、ポリエチレンスルホン酸ナトリウム2.2 g、青色染料化合物14.0.2 g、黄色染料化合物15.3.9 g、水を844 ml混合し、ハレーション防止層塗布液を調製した。

【0204】《バック面保護層塗布液の調製》容器を40℃に保温し、ゼラチン50 g、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム0.2 g、N,N-エチレンビス (ビニルスルホンアセトアミド) 2.4 g、t-オクチルフェノキシエトキシエタンスルホン酸ナトリウム1

g、ベンゾイソチアゾリノン30 mg、フッ素系界面活性剤 (F-1: N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピルアラニンカリウム塩) 37 mg、フッ素系界面活性剤 (F-2: ポリエチレングリコールモノ (N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピル-2-アミノエチル) エーテル [エチレンオキシド平均重合度15]) 0.15 g、フッ素系界面活性剤 (F-3) 64 mg、フッ素警戒面活性剤 (F-4) 32 mg、アクリル酸/エチルアクリレート共重合体 (共重合質量比5/95) 8.8 g、エアロゾールOT (アメリカンサイアナミド社製) 0.6 g、流動パラフィン乳化物を流動パラフィンとして1.8 g、水を950 ml混合してバック面保護層塗布液とした。

【0205】(ハロゲン化銀乳剤の調製)

《ハロゲン化銀乳剤1の調製》蒸留水1421 mlに1質量%臭化カリウム溶液3.1 mlを加え、さらに0.5モル/L濃度の硫酸を3.5 ml、フタル化ゼラチン31.7 gを添加した液をステンレス製反応壺中で攪拌しながら、30℃に液温を保ち、硝酸銀22.22 gに蒸留水を加え95.4 mlに希釈した溶液 (溶液A) と臭化カリウム15.3 gとヨウ化カリウム0.8 gを蒸留水にて容量97.4 mlに希釈した溶液 (溶液B) を一定流量で45秒間かけて全量添加した。その後、3.5質量%の過酸化水素水溶液を10 ml添加し、さらにベンツイミダゾールの10質量%水溶液を10.8 ml添加した。さらに、硝酸銀51.86 gに蒸留水を加えて317.5 mlに希釈した溶液 (溶液C) と臭化カリウム44.2 gとヨウ化カリウム2.2 gを蒸留水にて容量400 mlに希釈した溶液 (溶液D) を、溶液Cは一定流量で20分間かけて全量添加し、溶液DはpAgを8.1に維持しながらコントロールダブルジェット法で添加した。銀1モル当たり $1 \times 10^{-4}$ モルになるよう六塩化イリジウム (III) 酸カリウム塩を溶液C及び溶液Dを添加しはじめてから10分後に全量添加した。また、溶液Cの添加終了の5秒後に六シアン化鉄 (I) カリウム水溶液を銀1モル当たり $3 \times 10^{-4}$ モル全量添加した。0.5モル/L濃度の硫酸を用いてpHを3.8に調整し、攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程をおこなった。1モル/L濃度の水酸化ナトリウムを用いてpH5.9に調整し、pAg8.0のハロゲン化銀分散物を作製した。

【0206】上記ハロゲン化銀分散物を攪拌しながら38℃に維持して、0.34質量%の1,2-ベンゾイソ

チアゾリン-3-オンのメタノール溶液を5 ml 加え、40分後に分光増感色素Aと増感色素Bのモル比で1:1のメタノール溶液を銀1モル当たり増感色素AとBの合計として $1.2 \times 10^{-3}$ モル加え、1分後に47℃に昇温した。昇温の20分後にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムをメタノール溶液で銀1モルに対して $7.6 \times 10^{-5}$ モル加え、さらに5分後にテルル増感剤Bをメタノール溶液で銀1モル当たり $2.9 \times 10^{-4}$ モル加えて91分間熟成した。N, N'-ジヒドロキシ-N"-ジェチルメラミンの0.8質量%メタノール溶液1.3 mlを加え、さらに4分後に、5-メチル-2-メルカプトベンヰイミダゾールをメタノール溶液で銀1モル当たり $4.8 \times 10^{-3}$ モル及び1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1, 3, 4-トリアゾールをメタノール溶液で銀1モルに対して $5.4 \times 10^{-3}$ モル添加して、ハロゲン化銀乳剤1を作製した。

【0207】調製したハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均球相当径 $0.042 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数20%のヨウ素を均一に3.5モル%含むヨウ素化銀粒子であった。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い1000個の粒子の平均から求めた。この粒子の{100}面比率は、クベルカム法を用いて80%と求められた。

【0208】《ハロゲン化銀乳剤2の調製》ハロゲン化銀乳剤1の調製において、粒子形成時の液温30℃を47℃に変更し、溶液Bは臭化カリウム15.9gを蒸留水にて容量97.4mlに希釈することに変更し、溶液Dは臭化カリウム45.8gを蒸留水にて容量400mlに希釈することに変更し、溶液Cの添加時間を30分にして、六シアノ鉄(II)カリウムを除去した以外は同様に、ハロゲン化銀乳剤2の調製を行った。ハロゲン化銀乳剤1と同様に沈殿/脱塩/水洗/分散を行った。更に分光増感色素Aと分光増感色素Bのモル比で1:1のメタノール溶液の添加量を銀1モル当たり増感色素Aと増感色素Bの合計として $7.5 \times 10^{-4}$ モル、テルル増感剤Bの添加量を銀1モル当たり $1.1 \times 10^{-4}$ モル、1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1, 3, 4-トリアゾールを銀1モルに対して $3.3 \times 10^{-3}$ モルに変えた以外は乳剤1と同様に分光増感、化学増感及び5-メチル-2-メルカプトベンヰイミダゾール、1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1, 3, 4-トリアゾールの添加を行い、ハロゲン化銀乳剤2を得た。ハロゲン化銀乳剤2の乳剤粒子は、平均球相当径 $0.080 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数20%の純臭化銀立方体粒子であった。

【0209】《ハロゲン化銀乳剤3の調製》ハロゲン化銀乳剤1の調製において、粒子形成時の液温30℃を27℃に変更する以外は同様に、ハロゲン化銀乳剤3の調製を行った。また、ハロゲン化銀乳剤1と同様に沈殿/脱塩/水洗/分散を行った。分光増感色素Aと分光増感色素Bのモル比で1:1を固体分散物(ゼラチン水

溶液)として添加量を銀1モル当たり増感色素Aと増感色素Bの合計として $6 \times 10^{-3}$ モル、テルル増感剤Bの添加量を銀1モル当たり $5.2 \times 10^{-4}$ モルに変えた以外は乳剤1と同様に、ハロゲン化銀乳剤3を得た。ハロゲン化銀乳剤3の乳剤粒子は、平均球相当径 $0.034 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数20%のヨウ素を均一に3.5モル%含むヨウ素化銀粒子であった。

【0210】《塗布液用混合乳剤Aの調製》ハロゲン化銀乳剤1を70質量%、ハロゲン化銀乳剤2を15質量%、ハロゲン化銀乳剤3を15質量%溶解し、ベンゾチアゾリウムヨードを1質量%水溶液にて銀1モル当たり $7 \times 10^{-3}$ モル添加した。さらに塗布液用混合乳剤1kgあたりハロゲン化銀の含有量が銀として38.2gとなるように加水した。

【0211】(有機酸銀分散物の調製)ヘンケル社製ベヘン酸(製品名Edenor C22-85R)87.6kg、蒸留水423L、5モル/L濃度のNaOH水溶液49.2L、tert-ブタノール120Lを混合し、75℃にて1時間攪拌し反応させ、ベヘン酸ナトリウム溶液を得た。別に、硝酸銀40.4kgの水溶液206.2L(pH4.0)を用意し、10℃にて保温した。635Lの蒸留水と30Lのtert-ブタノールを入れた反応容器を30℃に保温し、十分に攪拌しながら先のベヘン酸ナトリウム溶液の全量と硝酸銀水溶液の全量を流量一定でそれぞれ93分15秒と90分かけて添加した。このとき、硝酸銀水溶液添加開始後11分間は硝酸銀水溶液のみが添加されるようにし、そのあとベヘン酸ナトリウム溶液を添加開始し、硝酸銀水溶液の添加終了後14分15秒間はベヘン酸ナトリウム溶液のみが添加されるようにした。このとき、反応容器内の温度は30℃とし、液温度が一定になるように外温コントロールした。また、ベヘン酸ナトリウム溶液の添加系の配管は、2重管の外側に温水を循環させる事により保温し、添加ノズル先端の出口の液温度が75℃になるよう調製した。また、硝酸銀水溶液の添加系の配管は、2重管の外側に冷水を循環させることにより保温した。ベヘン酸ナトリウム溶液の添加位置と硝酸銀水溶液の添加位置は攪拌軸を中心として対称的な配置とし、また反応液に接触しないような高さに調製した。

【0212】ベヘン酸ナトリウム溶液を添加終了後、そのままの温度で20分間攪拌放置し、30分かけて35℃に昇温し、その後210分熟成を行った。熟成終了後直ちに、遠心濾過で固形分を濾別し、固形分を濾過水の伝導度が $30 \mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで水洗した。こうして有機酸銀塩を得た。得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして保管した。

【0213】得られたベヘン酸銀粒子の形態を電子顕微鏡撮影により評価したところ、平均値で $a=0.14 \mu\text{m}$ 、 $b=0.4 \mu\text{m}$ 、 $c=0.6 \mu\text{m}$ 、平均アスペクト比5.2、平均球相当径 $0.52 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動



係数15%のりん片状の結晶であった。(a, b, cは本文の規定)

【0214】乾燥固形分260kg相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール(商品名:PVA-217)19.3kg及び水を添加し、全体量を1000kgとしてからディゾルバー羽根でスラリー化し、更にパイプラインミキサー(みづほ工業製:PM-10型)で予備分散した。

【0215】次に予備分散済みの原液を分散機(商品名:マイクロフルイダイザーM-610、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、Z型インタラクションチャンバー使用)の圧力を1260kg/cm<sup>2</sup>に調節して、三回処理し、ペヘン酸銀分散物を得た。冷却操作は蛇管式熱交換器をインタラクションチャンバーの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで18℃の分散温度に設定した。

【0216】(還元剤分散物及び還元剤錯体分散物の調製)

《還元剤-1分散物の調製》還元剤-1(1,1-ビス(2-ヒドロキシー-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサン)10kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、ポパールMP203)の20質量%水溶液10kgに、水16kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤の濃度が25質量%になるように調製し、還元剤-1分散物を得た。こうして得た還元剤分散物に含まれる還元剤粒子はメジアン径0.42μm、最大粒子径2.0μm以下であった。得られた還元剤分散物は孔径10.0μmのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0217】《還元剤-2分散物の調製》還元剤-2(2,2'-イソブチリデン-ビス(4,6-ジメチルフェノール))10kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、ポパールMP203)の20質量%水溶液10kgに、水16kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤の濃度が25質量%になるように調製し、還元剤-2分散物を得た。こうして得た還元剤分散物に含まれる還元剤粒子はメジアン径0.38μm、最大粒子径2.0μm以下であった。得られた還元剤分散物は孔径10.0μmのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0218】《還元剤錯体-3分散物の調製》還元剤錯体-3(2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)とトリフェニルホスフィンオキシドの1:1錯体)10kg、トリフェニルホスフィンオキシド0.12kg及び変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、ポパールMP203)の10質量%水溶液16kgに、水7.2kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて4時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤の濃度が25質量%になるように調製し、還元剤錯体-3分散物を得た。こうして得た還元剤錯体分散物に含まれる還元剤錯体粒子はメジアン径0.46μm、最大粒子径1.6μm以下であった。得られた還元剤錯体分散物は孔径3.0μmのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0219】《還元剤-4分散物の調製》還元剤-4(2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール))10kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、ポパールMP203)の10質量%水溶液20kgに、水6kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤の濃度が25質量%になるように調製し、還元剤-4分散物を得た。こうして得た還元剤分散物に含まれる還元剤粒子はメジアン径0.40μm、最大粒子径1.5μm以下であった。得られた還元剤分散物は孔径3.0μmのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0220】《還元剤-5分散物の調製》還元剤-5(2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール))10kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、ポパールMP203)の10質量%水溶液20kgに、水6kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤の濃度が25質量%になるように調製し、還元剤-5分散物を得た。こうして得た還元剤分散物に含まれる還元剤粒子はメジアン径0.38μm、最大粒子径1.5μm以下であった。得られた還元剤分散物は孔径3.0μmのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0221】（現像促進剤-1の15質量%分散物の調製）現像促進剤-1を1kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製、ポパールMP203）の10質量%水溶液2kgに、水2kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル（UVM-2：アイメックス（株）製）にて4時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.02gと水を加えて現像促進剤の濃度が15質量%になるように調製し、現像促進剤分散物-1を得た。こうして得た現像促進剤分散物に含まれる現像促進剤粒子はメジアン径0.32 $\mu$ m、最大粒子径1.5 $\mu$ m以下であった。得られた還元剤分散物は孔径3.0 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

（水素結合性化合物-1分散物の調製）水素結合性化合物-1（トリ（4-t-ブチルフェニル）ホスフィンオキシド）10kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製、ポパールMP203）の10質量%水溶液20kgに、水10kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル（UVM-2：アイメックス（株）製）にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤の濃度が22質量%になるように調製し、水素結合性化合物-2分散物を得た。こうして得た還元剤分散物に含まれる還元剤粒子はメジアン径0.35 $\mu$ m、最大粒子径1.5 $\mu$ m以下であった。得られた水素結合性化合物分散物は孔径3.0 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0222】（有機ポリハロゲン化合物分散物の調製）《有機ポリハロゲン化合物-1分散物の調製》有機ポリハロゲン化合物-1（2-トリプロモメタンスルホンナフタレン）10kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製ポパールMP203）の20質量%水溶液10kgと、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液0.4kgと、水16kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル（UVM-2：アイメックス（株）製）にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が23.5質量%になるように調製し、有機ポリハロゲン化合物-1分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径0.36 $\mu$ m、最大粒子径2.0 $\mu$ m以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径10.0 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の

異物を除去して収納した。

【0223】《有機ポリハロゲン化合物-2分散物の調製》有機ポリハロゲン化合物-2（トリプロモメタンスルホンベンゼン）10kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製ポパールMP203）の20質量%水溶液10kgと、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液0.4kgと、水14kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル（UVM-2：アイメックス（株）製）にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が26質量%になるように調製し、有機ポリハロゲン化合物-2分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径0.41 $\mu$ m、最大粒子径2.0 $\mu$ m以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径10.0 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0224】《有機ポリハロゲン化合物-3分散物の調製》有機ポリハロゲン化合物-3（N-ブチル-3-トリプロモメタンスルホンベンズアミド）10kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製ポパールMP203）の10質量%水溶液20kgと、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液0.4kgと、水8kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル（UVM-2：アイメックス（株）製）にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が25質量%になるように調製した。この分散液を40℃で5時間加温し、有機ポリハロゲン化合物-3分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径0.36 $\mu$ m、最大粒子径1.5 $\mu$ m以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径3.0 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0225】（フタラジン化合物-1溶液の調製）8kgのクラレ（株）製変性ポリビニルアルコールMP203を水174.57kgに溶解し、次いでトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液3.15kgとフタラジン化合物-1（6-イソプロピルフタラジン）の70質量%水溶液14.28kgを添加し、フタラジン化合物-1の5質量%溶液を調製した。

【0226】（メルカプト化合物水溶液の調製）《メルカプト化合物-1水溶液の調製》メルカプト化合

物-1 (1-(3-スルホフェニル)-5-メルカプトテトラゾールナトリウム塩) 7 g を水 993 g に溶解し、0.7 質量%の水溶液とした。

【0227】《メルカプト化合物-2水溶液の調製》前記メルカプト化合物-1水溶液の調整において、メルカプト化合物-1をメルカプト化合物-2 (1-(3-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール) に変更した以外は同様にして、メルカプト化合物-2を調製した。

【0228】(顔料-1分散物の調製) C. I. Pigment Blue 60を64 gと花王(株)製デモールNを6.4 gに水250 gを添加し良く混合してスラリーとした。平均直径0.5 mmのジルコニアビーズ800 gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4 G サンドグライNDERミル: アイメックス(株)製)にて25時間分散し、顔料-1分散物を得た。こうして得た顔料分散物に含まれる顔料粒子は平均粒径0.21  $\mu\text{m}$ であった。

【0229】(SBRラテックス液の調製)

《SBRラテックス液-1の調製》 $T_g = 23^\circ\text{C}$ のSBRラテックスを以下により調製した。重合開始剤として過硫酸アンモニウム、乳化剤としてアニオン界面活性剤を使用し、スチレン70.5質量、ブタジエン26.5質量及びアクリル酸3質量を乳化重合させた後、 $80^\circ\text{C}$ で8時間エージングを行った。その後 $40^\circ\text{C}$ まで冷却し、アンモニア水によりpH7.0とし、さらに三洋化成(株)製サンデットBLを0.22%になるように添加した。次に5%水酸化ナトリウム水溶液を添加しpH8.3とし、さらにアンモニア水によりpH8.4になるように調整した。このとき使用した $\text{Na}^+$ イオンと $\text{NH}_4^+$ イオンのモル比は1:2.3であった。さらに、この液1 kgに対してベンゾイソチアゾリンノンナトリウム塩7%水溶液を0.15 ml添加しSBRラテックス液-1を調製した。

【0230】(SBRラテックス:-St (70.5)-Bu (26.5)-AA (3)-のラテックス)  $T_g 23^\circ\text{C}$

平均粒径0.1  $\mu\text{m}$ 、濃度43質量%、 $25^\circ\text{C}$ 60%RHにおける平衡含水率0.6質量%、イオン伝導度4.2 mS/cm [イオン伝導度の測定は東亜電波工業(株)製伝導度計CM-30S使用し、ラテックス原液(43質量%)を $25^\circ\text{C}$ にて測定]、pH8.4であった。 $T_g$ の異なるSBRラテックスはスチレン、ブタジエンの比率を適宜変更し、同様の方法により調製した。

【0231】《SBRラテックス液-2の調製》SBRラテックス液-1において、 $\text{Na}^+$ イオンと $\text{NH}_4^+$ イオンのモル比を1:10とした以外は同様にして、SBRラテックス液-2を調製した。

【0232】(乳剤層(感光性層)塗布液の調製)

《乳剤層(感光性層)塗布液-1の調製》上記で得た有

機酸銀分散物1000 g、水125 ml、還元剤-1分散物113 g、還元剤-2分散物91 g、顔料-1分散物27 g、有機ポリハロゲン化合物-1分散物82 g、有機ポリハロゲン化合物-2分散物40 g、フタラジン化合物-1溶液173 g、SBRラテックス( $T_g: 20.5^\circ\text{C}$ )液1082 g、メルカプト化合物-1水溶液9 gを順次添加し、塗布直前にハロゲン化銀混合乳剤A158 gを添加して良く混合した乳剤層塗布液をそのままコーティングダイへ送液し、塗布した。

【0233】上記乳剤層塗布液の粘度は、東京計器のB型粘度計で測定して、 $40^\circ\text{C}$ (No. 1ローター、60 rpm)で85 [mPa·s]であった。

【0234】レオメトリックスファーマーイースト株式会社製RFSフルードスペクトロメーターを使用した $25^\circ\text{C}$ での塗布液の粘度は剪断速度が0.1、1、10、100、1000 [1/秒]においてそれぞれ1500、220、70、40、20 [mPa·s]であった。

【0235】《乳剤層(感光性層)塗布液-2の調製》上記で得た有機酸銀分散物1000 g、水104 ml、顔料-1分散物30 g、有機ポリハロゲン化合物-2分散物21 g、有機ポリハロゲン化合物-3分散物69 g、フタラジン化合物-1溶液173 g、SBRラテックス( $T_g: 23^\circ\text{C}$ )液1082 g、還元剤錯体-3分散物258 g、メルカプト化合物-1溶液9 gを順次添加し、塗布直前にハロゲン化銀混合乳剤A110 gを添加し良く混合した乳剤層塗布液をそのままコーティングダイへ送液し、塗布した。

【0236】《乳剤層(感光性層)塗布液-3の調製》上記で得た有機酸銀分散物1000 g、水83 ml、還元剤-4の25質量%分散物73、還元剤-5の25質量%分散物68 g、顔料の5質量%分散物30 g、有機ポリハロゲン化合物-2の26%分散物21 g、有機ポリハロゲン化合物-3の25%分散物69 g、フタラジン化合物の5質量%溶液173 g、限外濾過(UF)精製しpH調整した43質量%SBRラテックス( $T_g: 23^\circ\text{C}$ )1082 g、水素結合性化合物-1の25質量%分散物124 g、現像促進剤-1の10%分散物12 g、メルカプト化合物-1の0.7質量%溶液9 gを順次添加し、塗布直前にハロゲン化銀混合乳剤A101 gを添加し良く混合した乳剤層塗布液をそのままコーティングダイへ送液し、塗布した。

【0237】(乳剤面中間層塗布液の調製) ポリビニルアルコールPVA-205(クラレ(株)製)の10質量%水溶液772 g、顔料の20質量%分散物5.3 g、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合質量比64/9/20/5/2)ラテックス27.5質量%液226 gにエアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5質量%水溶液を2 ml、フタル酸二アンモニウム塩の20質量%水溶液を1

10

20

30

40

50

0.5 ml、総量880 gになるように水を加え、pHが7.5になるようにNaOHで調整して中間層塗布液とし、10 ml/m<sup>2</sup>になるようにコーティングダイへ送液した。塗布液の粘度はB型粘度計40℃(No. 1ローター、60 rpm)で21 [mPa・s]であった。

#### 【0238】(乳剤保護層塗布液の調製)

《乳剤面保護層第1層塗布液の調製》イナートゼラチン6.4 gを水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合質量比6.4/9/20/5/2)ラテックス27.5質量%液80 g、フタル酸の10質量%メタノール溶液を23 ml、4-メチルフタル酸の10質量%水溶液23 ml、0.5モル/L濃度の硫酸を28 ml、エアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5質量%水溶液を5 ml、フェノキシエタノール0.5 g、ベンゾイソチアゾリノン0.1 gを加え、総量750 gになるように水を加えて塗布液とし、4質量%のクロムみょうばん26 mlを塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを18.6 ml/m<sup>2</sup>になるようにコーティングダイへ送液した。塗布液の粘度はB型粘度計40℃(No. 1ローター、60 rpm)で17 [mPa・s]であった。

【0239】《乳剤面保護層第2層塗布液の調製》イナートゼラチン80 gを水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合質量比6.4/9/20/5/2)ラテックス27.5質量%液102 g、フッ素系界面活性剤(F-1: N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピルアラニンカリウム塩)の5質量%溶液を3.2 ml、フッ素系界面活性剤(F-2: ポリエチレングリコールモノ(N-パーフ\*

ベヘン酸銀

還元剤-1

還元剤-2

顔料(C. I. Pigment Blue 60)

ポリハロゲン化合物-1

ポリハロゲン化合物-2

フタラジン化合物-1

SBRラテックス液-1

メルカプト化合物-1

ハロゲン化銀(Agとして)

【0243】塗布乾燥条件は以下のとおりである。塗布はスピード160 m/minで行い、コーティングダイ先端と支持体との間隙を0.10~0.30 mmとし、減圧室の圧力を大気圧に対して196~882 Pa低く設定した。支持体は塗布前にイオン風にて除電した。引き続きチリングゾーンにて、乾球温度10~20℃の風にて塗布液を冷却した後、無接触型搬送して、つまき式無接触型乾燥装置にて、乾球温度23~45℃、湿球

\*ルオロオクチルスルホニル-N-プロピル-2-アミノエチル)エーテル[エチレンオキシド平均重合度=15])の2質量%水溶液を32 ml、エアロゾールOT(アメリカンサイアナミド社製)の5質量%溶液を23 ml、ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒径0.7 μm)4 g、ポリメチルメタクリレート微粒子(平均粒径4.5 μm)21 g、4-メチルフタル酸1.6 g、フタル酸4.8 g、0.5モル/L濃度の硫酸44 ml、ベンゾイソチアゾリノン10 mgに総量650 gとなるよう水を添加して、4質量%のクロムみょうばんと0.67質量%のフタル酸を含有する水溶液445 mlを塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを表面保護層塗布液とし、8.3 ml/m<sup>2</sup>になるようにコーティングダイへ送液した。塗布液の粘度はB型粘度計40℃(No. 1ローター、60 rpm)で9 [mPa・s]であった。

#### 【0240】(熱現像感光材料の作製)

《熱現像感光材料-1の作製》上記下塗り支持体のバック面側に、ハレーション防止層塗布液を固体微粒子染料の固形分塗布量が0.04 g/m<sup>2</sup>となるように、またバック面保護層塗布液をゼラチン塗布量が1.7 g/m<sup>2</sup>となるように同時重層塗布し、乾燥し、バック層を作製した。

【0241】バック面と反対の面に下塗り面から乳剤層、中間層、保護層第1層、保護層第2層の順番でスライドビード塗布方式にて同時重層塗布し、熱現像感光材料-1を作製した。このとき、乳剤層と中間層は31℃に、保護層第一層は36℃に、保護層第二層は37℃に温度調整した。乳剤層の各化合物の塗布量(g/m<sup>2</sup>)は以下の通りである。

#### 【0242】

6.19

0.67

0.54

0.032

0.46

0.25

0.21

11.1

0.002

0.145

温度15~21℃の乾燥風で乾燥させた。乾燥後、25℃で湿度40~60%RHで調湿した後、膜面を70~90℃になるように加熱した。加熱後、膜面を25℃まで冷却した。

【0244】作製された熱現像感光材料のマット度はバック平滑度で感光性層面側が550秒、バック面が130秒であった。また、感光層面側の膜面のpHを測定したところ6.0であった。

【0245】《試料001～004》前記乳剤層（感光性層）塗布液-1に対して、還元剤、メルカプト化合物-1、を、表1に示した還元剤及びメルカプト化合物-1の種類及び量に変更し、一般式（A）で表される化合物を表1に示した種類及び量で添加した。その他は、前記熱現像感光材料-1の作製と同様にして、試料001～004を作製した。なお、SBRラテックス液-1のナトリウムイオンとアンモニウムイオンの比は乳剤層（感光性層）塗布液-1と同様、1：2.3とした。ただし、本発明の還元剤を使用した試料003、004に 10 ついては画像濃度が試料001とほぼ同等になるように＊

ベヘン酸銀	6.19
顔料（C. I. Pigment Blue 60）	0.036
ポリハロゲン化合物-2	0.13
ポリハロゲン化合物-3	0.41
フタラジン化合物-1	0.21
SBRラテックス液-1	11.1
還元剤錯体-3	1.54
メルカプト化合物-1	0.002
ハロゲン化銀（Agとして）	0.10

【0248】《試料005～010の作製》前記乳剤層（感光性層）塗布液-2に対して、メルカプト化合物-1を、表1に示したメルカプト化合物-1の量に変更し、還元剤、一般式（A）で表される化合物、及び一般式（A）で表される化合物を表1に示した種類及び量で添加した。その他は、前記熱現像感光材料-2の作製と同様にして、試料005～010を作製した。なお、SBRラテックス液-1のナトリウムイオンとアンモニウムイオンの比は乳剤層（感光性層）塗布液-2と同様、1：2.3とした。このとき還元剤錯体は等モル量で置 30 き換え、一般式（A）で表される化合物は15%の固体分散物として還元剤に対して3モル%添加した。また、一般式（B）で表される化合物は20%の固体分散物と※

ベヘン酸銀	5.57
顔料（C. I. Pigment Blue 60）	0.032
還元剤-4	0.40
還元剤-5	0.36
ポリハロゲン化合物-2	0.12
ポリハロゲン化合物-3	0.37
フタラジン化合物-1	0.19
SBRラテックス液-1	10.0
水素結合性化合物-1	0.59
現像促進剤-1	0.028
メルカプト化合物-1	0.002
ハロゲン化銀（Agとして）	0.09

【0251】《試料011～020の作製》前記乳剤層（感光性層）塗布液-3に対して、還元剤、メルカプト化合物-1、及び水素結合性化合物-1を、表1に示した還元剤、メルカプト化合物-1、及び水素結合性化合物-1の種類及び量に変更し、一般式（A）で表される 50

＊還元剤の塗布量を65%に変更した。一般式（A）の化合物である現像促進剤は、15%固体分散物として還元剤に対して3モル%添加した。

【0246】《熱現像感光材料-2の作製》前記熱現像感光材料-1に対して、乳剤層塗布液-1を乳剤層塗布液-2に変更し、さらにハレーション防止層から黄色染料化合物15を除いた他は熱現像感光材料-1と同様にして熱現像感光材料-2を作製した。このときの乳剤層の各化合物の塗布量（g/m<sup>2</sup>）は以下の通りである。

【0247】

※して還元剤に対して1モル%添加した。

【0249】《熱現像感光材料-3の作製》前記熱現像感光材料-1に対して、乳剤層塗布液-1を乳剤層塗布液-3に変更し、さらにハレーション防止層から黄色染料化合物15を除いた。また、保護層第二層及びバック面保護層のフッ素系界面活性剤F-1、F-2、F-3及びF-4をそれぞれ同質量のF-5、F-6、F-7及びF-8に変更した。その他は熱現像感光材料-1と同様にして熱現像感光材料-3を作製した。このときの乳剤層の各化合物の塗布量（g/m<sup>2</sup>）は以下の通りである。

【0250】

化合物及び一般式（B）で表される化合物を表1に示した種類及び量で添加した。その他は、前記熱現像感光材料-3の作製と同様にして試料011～020を作製した。なお、SBRラテックス液-1のナトリウムイオンとアンモニウムイオンの比は乳剤層（感光性層）塗布液

－3と同様、1：2．3とした。

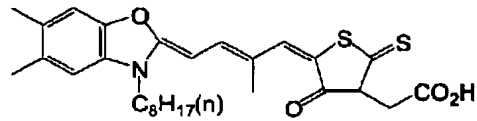
\*【0253】

【0252】以下に本発明の実施例で用いた化合物の化学構造を示す。

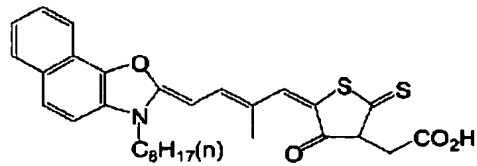
【化32】

\*

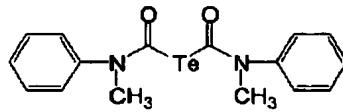
分光増感色素A



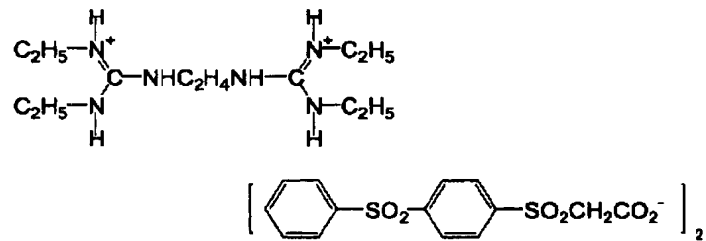
分光増感色素B



テルル増感剤C



塩基プレカーサー化合物11



【0254】

【化33】

(46)

特開 2002-365758

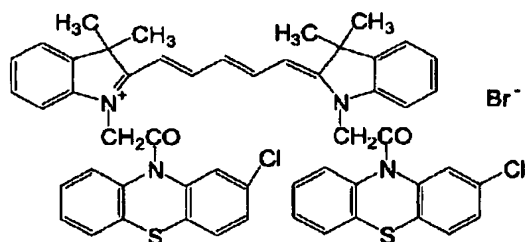
90

シアニン染料化合物 13

89

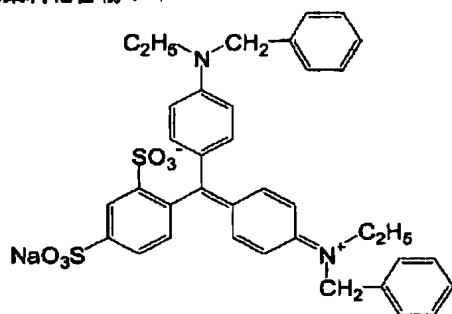
【0255】

【化34】



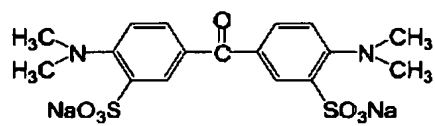
青色染料化合物 14

10

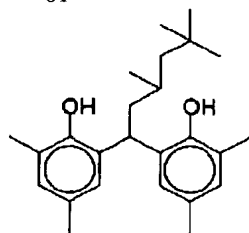


20

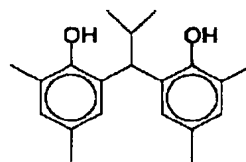
黄色染料化合物 15



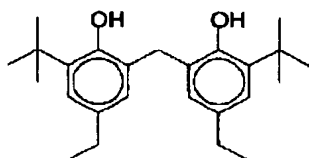
91



(還元剤-1)

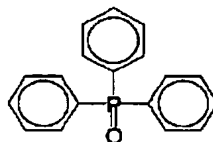


(還元剤-2)

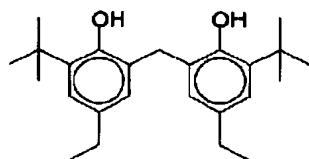


(還元剤錯体-3)

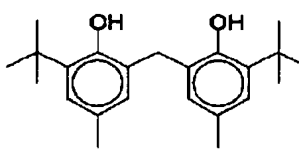
と



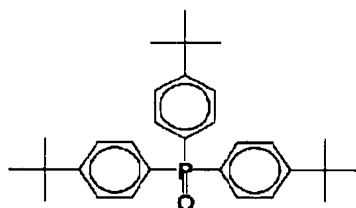
の1:1錯体



(還元剤-4)



(還元剤-5)

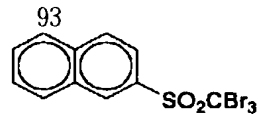


(水素結合性化合物-1)

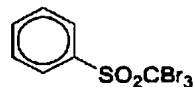
【0256】

【化3-5】

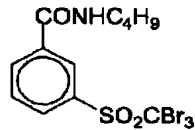




(有機ポリハロゲン化合物-1)



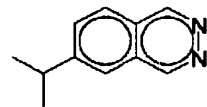
(有機ポリハロゲン化合物-2)



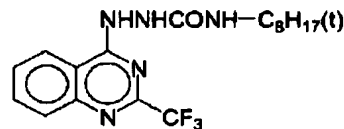
(有機ポリハロゲン化合物-3)



(メルカプト化合物-1)

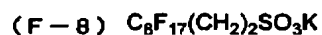
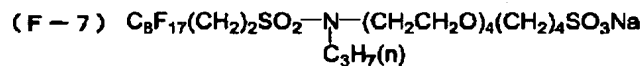
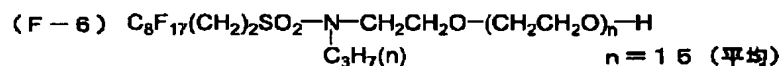
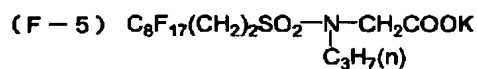
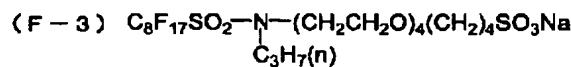
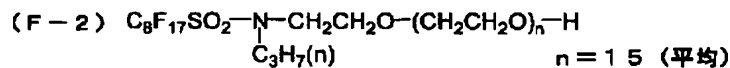
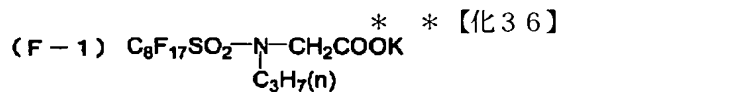


(フタラジン化合物-1)



(現像促進剤-1)

【0257】



【0258】(写真性能の評価) 以上のようにして作製した感光材料を、半切サイズに加工裁断後、25℃RH40%で7日間経時させた。その後、富士メディカルドライレーザーイメジャーFM-DP L(最大60mW(IIIB)出力の660nm半導体レーザー搭載)にて写真材料を露光・熱現像(112℃-119℃-121℃-121℃に設定した4枚のパネルヒータで0.01 50

~0.10及び0.15~0.20は合計2.4秒、0.11~0.14は合計1.4秒)し、得られた画像の評価を濃度計により行った。これより各感光材料の感度を求めた。感度は試料0.01に対する相対感度とし、 $\Delta \log E$ 値で示した。また、胸部レントゲン写真を焼きつけ、目視により銀色調の評価を行った。評価結果は以下のようにランク付けした。

- ◎ ウェット処理系にきわめて近い好ましい銀色調である  
 ○ ウェット処理系とほぼ同等の好ましい銀色調である  
 △ ウェット処理系とやや差があるが許容範囲内である  
 × ウェット処理系と明らかに異なる色調で許容外であ\*

\*る  
 結果を表1に示した。

【0259】

【表1】

	還元剤		一般式(D)		一般式(A)		一般式(B)		現像時間	感度	色調	備考
	還元剤(ノリ体)	g/m <sup>2</sup>	種	g/m <sup>2</sup>	種	g/m <sup>2</sup>	種	g/m <sup>2</sup>				
001	R2-1	0.67							24"	0.00	△	比較例
	R2-2	0.54										
	合計	1.21										
002	R2-1	0.67			A-37	0.041724			24"	0.16	×	比較例
	R2-2	0.54										
	合計	1.21										
003	R1-2	0.84			A-37	0.027			24"	0.23	○	本発明
004	R1-4	0.90			A-37	0.027			24"	0.21	○	本発明
005	R2-4/D-1	1.54	還元剤錯体として使用						24"	0.08	△	比較例
006	R2-4/D-1	1.54	還元剤錯体として使用		A-37	0.027			24"	0.29	×	比較例
007	R1-2/D-1	1.51	還元剤錯体として使用		A-37	0.027			24"	0.25	○	本発明
008	R1-3/D-1	1.57	還元剤錯体として使用		A-37	0.027			24"	0.28	◎	本発明
009	R1-4/D-1	1.57	還元剤錯体として使用		A-37	0.027			24"	0.27	○	本発明
010	R1-4/D-1	1.57	還元剤錯体として使用		A-37	0.027	B-8	0.006	24"	0.31	◎	本発明
011	R2-4	0.79	D-5	0.59	A-37	0.025			14"	0.13	×	比較例
012	R2-4	0.79	D-5	0.59	A-37	0.025	B-8	0.018	14"	0.16	×	比較例
013	R1-1	0.40	D-5	0.59	A-37	0.025			14"	0.25	○	本発明
	R2-4	0.36										
	合計	0.76										
014	R1-1	0.40	D-5	0.59	A-37	0.025	B-8	0.018273	14"	0.28	◎	本発明
	R2-4	0.36										
	合計	0.76										
016	R1-3	0.82	D-5	0.30	A-37	0.025			24"	0.27	○	本発明
016	R1-3	0.82	D-5	0.30	A-37	0.025	B-8	0.014	24"	0.28	◎	本発明
017	R1-2	0.80	D-5	0.30	A-37	0.025	B-8	0.010	24"	0.28	◎	本発明
018	R1-2	0.80	D-2	0.30	A-42	0.025	B-8	0.010	24"	0.28	◎	本発明
019	R1-2	0.80	D-3	0.30	A-27	0.025	B-8	0.010	24"	0.25	◎	本発明
020	R1-2	0.80	D-13	0.30	A-25	0.025	B-8	0.010	24"	0.24	◎	本発明

【0260】表1の試料001～004の実施例より、本発明の還元剤(R1)と現像促進剤を組み合わせることで高感度で、かつ優れた銀色調の熱現像感光材料を作ることができる。また、試料005～010の実施例より、還元剤錯体を使用した場合にも同様の効果が得られ、さらに一般式(B)で表される化合物を併用することでさらに色調を改良することができる。さらに、試料011～014の実施例より、14秒の迅速処理系においても本発明の還元剤(R1)及び一般式(B)で表される化合物を使用することで好ましい銀色調の熱現像感光材料を作ることができる。さらに、試料015～020の実施例より、本発明の還元剤(R1)と、現像促進剤と、一般式(D)で表される化合物と、一般式(B)で表される化合物とを併用することにより、特に好ましい銀色調及び感度の熱現像感光材料を作ることができる。

【0261】本発明の還元剤は、銀現像により画像を作ると同時に、自らの酸化体から生成する黄色の色素が感光材料の色調を変化させるもので、一般式(R1)の本発明の還元剤と一般式(R2)の本発明外の還元剤を併用し、その使用比を変えることで熱現像感光材料の色調を自由に調整することができる。色素形成は高濃度側ほど多く、中～高濃度域を調整することができる。一方、一般式(B)で表される化合物は低濃度域で黄色の色素を形成する特徴があり、これらを組み合わせることで、さらに微細な色調の調整が可能となる。また、シアン味の調整には熱現像感光材料中のアンモニウムイオンとナトリウムイオンの量を調整することが有効で、これを組み合わせることでさらに微細に色調を調整することが可能となった。

30 【0262】(実施例2) 実施例1の各熱現像感光材料の乳剤層塗布液中に、メルカプト化合物-2(1-(3-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール)を0.1g/m<sup>2</sup>になるように添加し、SBRラテックス液-1中のナトリウムイオンとアンモニウムイオンの比を1:10に変更した(SBRラテックス液-2)。他は実施例1と同様にして熱現像感光材料101～120を作製した。これらについても実施例1と同様な評価を行った。この場合にも、実施例1と同様の結果が得られた。本発明の化合物を組み合わせることで色調のコントロールが可能であることを確認した。本実施例の組み合わせではシアン濃度が向上し、高濃度域の色調がさらに改良されていた。また、生感材を経時した後の感度、カブリの変化が小さく保存性のよい感材であることが確認できた。

【0263】

【発明の効果】本発明によれば、短時間の処理で画像を形成でき、かつ画像の銀色調及び処理後の画像の経時安定性に優れた熱現像感光材料を提供できる。